Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ **W. KOCH** **H. LUTHER** **H. SPECKER**

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND, 2. HEFT

MIT 12 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 16. FEBRUAR 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 173 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Coufalík, F., und M. Svach, Die Trennung des Rhodiums von Platin mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Mit 1 Textabbildung 113

Gregorowicz, Z., und F. Buhl, Quecksilber(II)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator. Bestimmung von Cyanid- und Quecksilber(II)-ionen 115

Babatschew, G. N., Schnelle Methoden zur Bestimmung der Hauptelemente in den Konzentraten und Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 121

Korkisch, J., und P. Antal, Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in Silicatgesteinen, Sedimenten und anderen Materialien nach vorangehender Anreicherung des Thoriums mittels Ionenaustausches. Mit 2 Textabbildungen . . . 126

Amin, A. M., H. Khalifa und A. S. Moustafa, Solochrome Green V as a New Analytical Reagent. With 8 Figures in the Text 138

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Mährische Chemische Werke, Ostrau

Die Trennung des Rhodiums von Platin mit Hilfe von Ionenaustauschharzen

Von
FRANTIŠEK COUFALÍK und MILOŠ SVACH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 9. Februar 1959)

Die chromatographische Platin-Rhodiumtrennung beruht darauf, daß beim Lösen der Platin-Rhodiumlegierung in Salpeter-Salzsäure (1:3) aus Platin das Hexachloroplatinat-Anion entsteht, während Rhodium überwiegend das dreiwertige Kation bildet. Ein Rhodiumrest geht allerdings auch als vierwertiges Anion in Lösung. Dabei kommt es zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen der kationischen und anionischen Form. Um bei chromatographischen Trennungen genaue Resultate zu erhalten, muß die Rh^{IV}-Menge klein gehalten werden.

MACNEVIN u. MCKAY[1] suchen das zu erreichen, indem sie das Rhodium aus saurer Lösung mit Natriumhydroxyd fällen und den p_H-Wert der Lösung nach 10 min mit 3 n Salzsäure auf p_H 3,5 einstellen. Die entstandene gelbe Lösung gibt man auf den Kationenaustauscher Dowex-50. Das Platin fließt quantitativ durch die Harzsäule, während das Rhodium nahezu vollständig zurückgehalten wird. Es kann später mit 6 m Salzsäure eluiert werden. Ungefähr 1,5% des Rhodiums gehen mit dem Platin in das erste Eluat.

Bei der quantitativen Rhodiumbestimmung im Katalysatornetz für die Amoniakverbrennung hat sich bei uns eine etwas abweichende Arbeitsweise bewährt. Wir verwenden an Stelle eines Kationenaustauschers den Anionit OAL. Auf diesem wird das Platin als $[PtCl]_6^{2-}$ zurückgehalten. Rhodium wird auch adsorbiert, kann aber mit 0,2 m Salzsäure rasch und nahezu vollständig eluiert werden. Die Elution des Platins kann anschließend mit 2 m Ammoniaklösung erfolgen. Diese Elution ist allerdings sehr langwierig.

Versuchsteil

Das Austauscherharz OAL, ein starkbasischer Anionenaustauscher mit quartär gebundenem Stickstoff wird vom Forschungsinstitut für synthetische Harze, Pardubice (ČSR) geliefert. Das Austauscherharz (lichte Maschenweite 0,49—0,20) läßt man 24 Std in Wasser aufquellen und bringt es dann mit konz. Salzsäure in die Cl^--Form.

Reagentien. 1 m Zinn(II)-chloridlösung in 2,5 m Salzsäure; Rhodium(III)-chloridstandardlösung (1 mg Rh^{3+}/l ml).

Alle anderen Reagentien sind in höchster analytischer Reinheit verwendet worden.

Apparatur. Die Messungen wurden mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange durchgeführt.

Arbeitsweise. Man versetzt die saure Lösung der zu untersuchenden Probe tropfenweise mit 20%iger Natronlauge, bis ein Niederschlag bestehen bleibt. Nach 10 min stellt man den pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf 3,5 ein und bringt die Lösung auf die Anionitsäule. Die Durchflußgeschwindigkeit soll 2 ml/min betragen. Anschließend eluiert man das Rhodium mit 0,2 m Salzsäure. Zum Eluat fügt man 25 ml Zinn(II)-chloridlösung[2] und füllt im 250 ml-Meßkolben mit 0,2 m Salzsäure bis zur Marke auf. Nach gründlichem Durchmischen erhitzt man 45 min im kochenden Wasserbad, läßt abkühlen und mißt die Extinktion.

In der folgenden Tabelle sind einige Analysenergebnisse zusammengestellt. Die Eichkurve (Abb. 1) zeigt, daß das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 1—3 mg Rh^{3+}/250 ml nahezu erfüllt ist. Die Eichkurve wird mit Rohdium(III)-chloridstandardlösung unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift gewonnen.

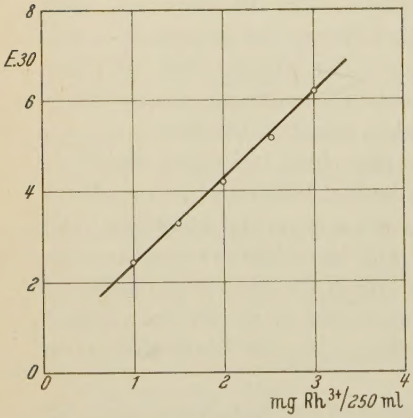


Abb. 1. Eichkurve

Tabelle

mg Rh	*E* (Stand.)	*E* (Katalysator)	%
1,0	0,081	0,078	96,29
1,5	0,112	0,111	99,10
2,0	0,138	0,137	99,49
2,5	0,172	0,165	95,93
3,0	0,208	0,192	92,30

Jeder Versuch ist mit einer anderen Anionitsäule durchgeführt worden, damit die Reproduzierbarkeit bestätigt werde.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß im Durchschnitt 96,5% des angewandten Rhodiums wiedergefunden werden. Der Verlust (3,5%) ist größer als bei der Arbeitsweise von MacNevin u. McKay[1] (1,5%), doch ist die Genauigkeit für praktische Zwecke ausreichend. Im Konzentrationsbereich 1,5—2,0 mg Rhodium/250 ml betragen die Rhodiumverluste weniger als 1%.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren für die Platin-Rhodiumtrennung in Legierungen beschrieben. Die Trennung erfolgt auf einem Anionenaustauscher in der Cl-Form. Rhodium geht mit 0,2 n Salzsäure in Lösung, während Platin als Anion auf der Säule zurückgehalten wird. Da neben der gelben kationischen Form des dreiwertigen Rhodiums stets auch etwas von der

rosa gefärbten anionischen Form des vierwertigen Rhodiums vorhanden ist, geht die Trennung nicht ganz quantitativ vor sich. Im Durchschnitt bleiben etwa 3,5% des vorhandenen Rhodiums beim Platin.

Literatur

[1] MACNEVIN, W. M., u. E. S. MCKAY: Analyt. Chemistry **29**, 1220 (1957); vgl. diese Z. **161**, 132 (1958). — [2] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 384, New York, 1944.

M. SVACH, Ostrava-Poruba, Švermova 602 (ČSR)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice und der Analytischen Anstalt der Pädagogischen Hochschule Katowice, Polen

Quecksilber(II)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator

Bestimmung von Cyanid- und Quecksilber(II)-ionen*

Von

ZBIGNIEW GREGOROWICZ und FRANZ BUHL

(Eingegangen am 5. August 1959)

In der Maßanalyse werden Cyanide alkalimetrisch, argentometrisch oder mercurimetrisch bestimmt[19], in der letzten Zeit ist auch eine komplexometrische Methode ausgearbeitet worden[18].

Mercurimetrisch werden Cyanide auf zweierlei Art bestimmt, nämlich 1. durch direktes Titrieren der zu prüfenden Lösung mit einer Quecksilber(II)-nitratlösung in Anwesenheit von Nitroprussidnatrium als Fällungsindicator und 2. durch Versetzen der Prüflösung mit einem Überschuß an Quecksilber(II)-nitratmaßlösung und Abtitrieren des Überschusses mit Kaliumrhodanidmaßlösung bei Anwendung einer Eisenammoniumalaunlösung als Indicator.

Die erste Methode ist einfach in der Ausführung, weist jedoch viele Fehler auf und erfordert Korrekturen. Die Ergebnisse sind vom Volumen und der Acidität der Lösung, von der Konzentration der Produkte und in noch größerem Maße von der Schnelligkeit des Titrierens sowie von der Beobachtung der entstehenden Trübung abhängig.

Um bei der zweiten Methode gute Ergebnisse zu erhalten, muß man bei einer Temperatur von 15°C titrieren. Bei höheren Temperaturen beobachtet man einen beträchtlichen Einfluß der Acidität auf die erhaltenen Ergebnisse.

---

* Vorgetragen auf der III. Arbeitstagung für analytische Chemie in Prag am 1. September 1959.

Vor kurzem berichteten BOGNÁR u. JELLINEK[1,2,3] über die Anwendbarkeit verschiedener Redoxindicatoren zur mercurimetrischen Bestimmung von Halogeniden, Cyanid und Rhodanid in Gegenwart eines Tropfens verdünnter Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung in stark schwefelsauren Lösungen.

Zur argentometrischen Bestimmung von Cyanid ist in der letzten Zeit eine neue Methode mit Variaminblauacetat (4-Amino-4′-methoxydiphenylamin-acetat) als Redoxindicator empfohlen worden[10]. Die Redoxeigenschaften des Indicators sind bereits früher von L. ERDEY u. E. BODOR[4] genau geprüft worden; der Indicator hat u. a.[6] bei verschiedenen komplexometrischen[13,17,20], jodometrischen[6], ascorbinometrischen[3a,5,7,8,9,14], ferrometrischen[15], argentometrischen[10,12,16] Bestimmungen sowie bei der Bestimmung von Zink- und Blei(II)-ionen[11] mit Hexacyanoferrat(II) Anwendung gefunden.

Das normale Redoxpotential des Variaminblaus beträgt 0,60 V bei p_H 2 und senkt sich bei Zunahme des p_H-Wertes[10]. Die nahestehenden Redoxpotentiale der Systeme Ag^+/Ag (0,80 V) und Hg^{2+}/Hg_2^{2+} (0,91 V) brachten uns auf den Gedanken, die Brauchbarkeit von Variaminblau als Indicator in der mercurimetrischen Maßanalyse durchzuprüfen.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Bestimmung von Cyanid mit Hg^{2+}-Salzen und umgekehrt von Quecksilber(II)-ion mit Cyanidion beschrieben, deren Grundlage die Bildung des praktisch undissoziierten Quecksilbercyanides ist.

Experimenteller Teil

Reagentien

0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung wurde durch Auflösung von $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ in so viel 2 n Salpetersäure bereitet, daß nach dem Verdünnen zum verlangtem Volumen die Konzentration der Säure 0,02 n betrug. Der Titer der Lösung wurde alkalimetrisch bestimmt, und zwar durch Zugabe eines Überschusses einer titrierten Kaliumcyanidlösung und Abtitrieren des Überschusses mit 0,1 n Schwefelsäure in Gegenwart von Methylorange. Die Lösungen von kleineren Konzentrationen wurden durch Verdünnen und gleichzeitiges Ergänzen der Salpetersäure zur 0,02 n Konzentration bereitet.

0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung. Quecksilber(I)-nitrat-dihydrat wurde in wenig 2 n Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde zum bestimmten Volumen mit Wasser verdünnt.

0,1 n Kaliumcyanidlösung. Krist. Kaliumcyanid wurde in Wasser gelöst. Der Titer der Lösung wurde gegen 1%ige Variaminblauacetat-Indicatorlösung argentometrisch festgestellt[10]. Die Lösungen kleinerer Konzentrationen erhielt man durch Verdünnung.

1%ige Variaminblauacetat-Indicatorlösung wurde nach der von L. ERDEY, I. BUZÁS und K. VIGH[10] angegebenen Vorschrift bereitet.

Pufferlösung p_H 4,6. 5,7 ml Eisessig und 13,6 g krist. Natriumacetat wurden in Wasser gelöst und auf 1 l ergänzt.

0,1 n Kaliumrhodanidlösung. Der Titer der wie üblich bereiteten Lösung wurde auf titrierte Quecksilber(II)-nitratlösung in Gegenwart von Eisenammoniumalaunlösung als Indicator volumetrisch eingestellt.

Weiter fanden Anwendung *10%ige wäßrige Nitroprussidnatriumlösung* und *gesättigte Eisenammoniumalaun-Indicatorlösung.*

Untersuchungen des Reaktionsverlaufs

Bei der Titration von 0,1 n Kaliumcyanidlösungen mit Quecksilber(II)-nitratlösung gegen Variaminblau erhielt man bei Zugabe von 1 oder 2 Tropfen 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung übereinstimmende Resultate. Im Äquivalenzpunkt färbten sich die Lösungen schnell. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Quecksilber(I)-menge auf die Schnelligkeit der Färbung des Indicators wurden folgende Versuche

Tabelle 1. *Einfluß der Konzentration von Hg_2^{2+}-Ionen auf die Schnelligkeit der Oxydation des Indicators mit Hg^{2+}-Ionen*

0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung ml	0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Zeit	Bemerkungen
0,05	—	4 min	Schwache Violettfärbung
0,05	0,05	10 sec	Violettfärbung
0,10	—	3 sec	Kräftige Violettfärbung
0,15	—	momentan	Kräftige Violettfärbung
—	0,05	—	Nach 7 min noch keine Färbung
—	—	—	Nach 7 min noch keine Färbung

durchgeführt: Zu 20 ml 0,05 n $Hg(CN)_2$-Lösung und 10 ml Pufferlösung, die sich in 300 ml-Erlenmeyer-Kolben befanden, wurden verschiedene Mengen 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung und 2 Tropfen 1%ige Variaminblauacetatlösung zugefügt. Die in Tab. 1 zusammengestellten Beobachtungen zeigen, daß zur augenblicklichen Anfärbung eine Mindestmenge von 0,15 ml 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung notwendig ist.

Quecksilber(I)-Ionen reagieren mit CN^--Ionen im Sinne der Gleichung

$$Hg_2^{2+} + 2\,CN^- = Hg(CN)_2 + Hg$$

unter Bildung von metallischem Quecksilber. Um den Einfluß des Quecksilbermetalls auf den Titrationsverlauf zu prüfen, wurden Cyanidtitrationen unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 1. bei Zugabe von $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung, 2. bei Zugabe von metallischem Quecksilber, 3. ohne Zugaben. Zu den Titrationen dienten 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, in welche man der Reihe nach 9,72 ml 0,1 n KCN-Lösung, 10 ml Pufferlösung, die zu untersuchenden Substanzen sowie 2 Tropfen Indicatorlösung einführte. Die Lösungen wurden mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratlösung titriert. Wie man aus Tab. 2 entnehmen kann, wirkt das metallische Quecksilber störend.

Tabelle 2. *Einfluß von Quecksilber(I)-nitrat und metallischem Quecksilber auf den Verlauf der Titration von Cyanid mit Quecksilber(II)-nitrat*

ml 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung	Hg ml	ml 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung	Bemerkungen
0,05	—	9,66	Bei Zugabe von 1 Tropfen der $Hg(NO_3)_2$-Lösung
0,05	—	9,66	nach Überschreiten des Endpunktes entsteht
0,05	—	9,68	deutliche Violettfärbung
—	0,05	9,81	
—	0,05	9,71	Färbung undeutlich, setzt erst nach 15 sec ein
—	0,05	9,76	
—	—	9,76	Schwach sichtbare Färbung. Nach jedem zu-
—	—	9,91	gegebenen Tropfen der $Hg(NO_3)_2$-Lösung am
—	—	9,76	Ende der Titration muß man wenigstens 20 sec warten

Bestimmung von Cyanidion

Reine zusatzfreie 0,1 n KCN-Lösungen geben beim Titrieren mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung die gleichen Resultate unabhängig davon, ob die

Tabelle 3. *Titration von Kaliumcyanidlösung mit Quecksilber(II)-nitratlösung in Gegenwart von Variaminblau als Redoxindicator*

Vorgelegte Menge KCN-Lösung ml	0,1 n Lösungen: Verbrauch von $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %	0,05 n Lösungen: Verbrauch von $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %	0,01 n Lösungen: Verbrauch von $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %
	4,83			4,90			4,98		
	4,81			4,90			4,99		
4,86	4,81	4,81	−1,03	4,88	4,89	+0,62	5,03	5,02	+3,29
	4,80			4,85			5,05		
	4,81			4,90			5,00		
	4,81			4,89			5,10		
	9,66			9,80			9,90		
	9,65			9,79			9,95		
9,72	9,66	9,66	−0,62	9,83	9,80	+0,82	9,90	9,95	+2,37
	9,65			9,77			9,95		
	9,67			9,81			9,98		
	9,66			9,79			10,00		
	19,45			19,51			19,70		
	19,45			19,54			19,80		
19,44	19,46	19,46	+0,10	19,51	19,53	+0,46	19,74	19,76	+1,65
	19,45			19,56			19,78		
	19,47			19,52			19,75		
	19,46			19,55			19,80		

Titration mit oder ohne Zugabe von Pufferlösung erfolgt. Der Pufferzusatz ist aber bei der Untersuchung unbekannter Lösungen zweckmäßig. Die Schnelligkeit der Titration hat einen großen Einfluß auf die

erhaltenen Ergebnisse. Beim langsamen Titrieren und intensivem Schütteln erhält man niedrige und nicht reproduzierbare Werte. Als Ursache sehen wir die Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffes an. Um die Fehler zu vermeiden, fügen wir der Cyanidlösung fast die ganze zur

Tabelle 4. *Titration von 0,1 n Kaliumcyanidlösung mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung gegen Nitroprussidnatrium als Indicator sowie durch Versetzen mit Kaliumrhodanidmaßlösung und Rücktitration des Überschusses mit Quecksilber(II)-nitratlösung in Anwesenheit von Fe^{3+}-Ionen als Indicator*

Menge an 0,1 n KCN-Lösung ml	Titration gegen Nitroprussidnatrium			Bestimmung mit Hilfe von Kaliumrhodanid		
	Verbrauch an 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %	Gefunden 0,1 n KCN-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %
4,86	4,88 4,89 4,90 4,91 4,88 4,92	4,90	+0,82	4,82 4,80 4,81 4,83 4,79 4,81	4,81	−1,03
9,72	9,80 9,82 9,78 9,79 9,79 9,76	9,79	+0,72	9,66 9,70 9,68 9,71 9,68 9,70	9,69	−0,31
19,44	19,61 19,62 19,60 19,65 19,63 19,61	19,62	+0,93	19,53 19,49 19,52 19,51 19,54 19,50	19,51	+0,36

Umsetzung notwendige Menge Quecksilber(II)-nitratlösung schnell in einem Guß zu und titrieren nur den kleinen Cyanidrest langsam zu Ende. Um die vorzeitige Oxydation des Indicators zu vermeiden, geben wir diesen erst am Ende der Titrierung zu.

Arbeitsvorschrift. Zu der gegen Phenolphthalein neutralisierten Lösung, die 5—50 mg CN^--Ionen enthält, setzt man 1 Tropfen 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung und 10 ml Pufferlösung hinzu und gießt schnell die Quecksilber(II)-nitratlösung in einer Menge ein, daß der Äquivalenzpunkt noch nicht überschritten wird. Dann gibt man 2 Tropfen des Indicators zu und titriert mit der $Hg(NO_3)_2$-Lösung langsam zu Ende, indem man nach jedem zugegebenen Tropfen Maßflüssigkeit gründlich mischt. Das Titrationsende wird durch bleibende Violettfärbung der Lösung angezeigt.

Die Ergebnisse so durchgeführter Titrationen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Man erkennt, daß das Titrationsverfahren in 0,1 n und 0,05 n Lösungen genaue, wenig streuende Werte liefert. In 0,01 n Lösungen ist der Endpunkt undeutlich.

Um die Titrationsergebnisse mit Quecksilber(II)-nitratlösung gegen Variaminblau als Indicator zu überprüfen, führten wir Titrationen der gleichen Cyanidlösungen wie in Tab. 3 nach bekannten mercurimetrischen Methoden durch. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Beim Vergleich der Tab. 3 und 4 sieht man, daß die nach der neuen Methode erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der bisherigen Methoden übereinstimmen. Der Endpunkt ist aber in 0,05 n — 0,1 n Lösungen bei Variaminblau viel leichter und schärfer festzustellen als bei den übrigen Methoden. Beim Titrieren des Cyanidions gegen Nitroprussidnatrium als Indicator nach der üblichen Vorschrift erhielten wir zunächst immer zu niedrige Ergebnisse mit großer Streuung. Erst nach einer kleinen Änderung der Bestimmungsmethodik, nämlich Ansäuern der Lösung und Zugabe der Indicators erst am Ende des Titration, wurden die zufriedenstellenden Ergebnisse der Tab. 4 erhalten.

Tabelle 5. *Indirekte Quecksilber(II)-bestimmung durch Abtitrieren des Überschusses der zugegebenen Kaliumcyanidlösung mit Quecksilber(II)-nitratmaßlösung in Gegenwart von Variaminblau als Indicator*

Angewandt 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Gefunden 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung ml	Mittelwert	Abweichung %
3,89	3,86 3,89 3,88 3,87 3,89 3,88	3,89	0,00
7,78	7,79 7,78 7,81 7,78 7,77 7,79	7,79	+0,13
16,52	16,51 16,55 16,52 16,53 16,55 16,54	16,53	+0,07

Indirekte Bestimmung von Quecksilber(II)-ion

Zur schwach sauren Lösung, welche 40—400 mg Quecksilber(II) in Form eines gut dissozierbaren Salzes enthält, fügt man 10 ml Pufferlösung (p_H 4,6) sowie Kaliumcyanidlösung in kleinen Überschuß zu, versetzt dann mit 1 Tropfen 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung und 2 Tropfen Indicatorlösung und titriert mit Quecksilber(II)-nitratmaßlösung. Die Menge des zu bestimmenden Quecksilbers errechnet man aus dem Unterschied der Quecksilber(II)-nitratverbrauche der Kaliumcyanidlösung vor und nach Umsetzung mit der Analysenprobe.

Tab. 5 zeigt, daß auf diese Art befriedigende Ergebnisse zu erhalten sind. Zwecks Vereinfachung der Bestimmungen stellt man den Titer der Kaliumcyanidlösung unmittelbar auf die Quecksilber(II)-nitratmaßlösung ein, so daß man nicht immer die Blindprobe ausführen muß.

Zusammenfassung

Es wird eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Cyanid- und Quecksilber(II)-ionen mit titrierter Quecksilber(II)-nitratlösung gegen Variaminblau als Indicator beschrieben. Das Verfahren liefert genaue, wenig streuende Werte.

Literatur

[1] Bognár, J.: Magyar Kémiai. Folyóirat **64**, 37 (1958); vgl. diese Z. **165**, 145 (1959). — [2] Bognár, J., u. O. Jellinek: Magyar Kémiai. Folyóirat **63**, 309 (1957); vgl. diese Z. **163**, 368 (1958). — [3] Bognár, J., u. O. Jellinek: Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 17 (1958). — [3a] Erdey, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 263 (1955). — [4] Erdey, L., u. E. Bodor: diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [5] Erdey, L., E. Bodor u. L. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 277 (1955); vgl. diese Z. **152**, 358 (1956). — [6] Erdey, L., E. Bodor u. M. Pápay: Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 235, 255 (1955); vgl. diese Z. **148**, 141 (1955/56). — [7] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 195 (1954); vgl. diese Z. **147**, 70 (1955). — [8] Erdey, L., u. I. Buzás: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 267 (1955). — [9] Erdey, L., I. Buzás u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 287 (1955); vgl. diese Z. **152**, 359 (1956). — [10] Erdey, L., I. Buzás u. K. Vigh: Talanta **1**, 377 (1958). — [11] Erdey, L., u. L. Pólos: diese Z. **153**, 401 (1956). — [12] Erdey, L., L. Pólos u. Z. Gregorowicz: Talanta, **3**, 6 (1960). — [13] Erdey, L., u. G. Rády: diese Z. **149**, 250 (1956). — [14] Erdey, L., u. F. Szabadvary: Acta chim. Acad. Sci. hung. **8**, 324 (1955). — [15] Erdey, L., K. Vigh u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 293 (1955); vgl. diese Z. **152**, 358 (1956). — [16] Erdey, L., K. Vigh u. L. Pólos: Talanta, **3**, 1 (1960). — [17] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 361; vgl. diese Z. **144**, 397 (1955). — [18] Huditz, F., u. H. Flaschka: diese Z. **136**, 185 (1952). — [19] Kolthoff, I. M., u. V. A. Stenger: Volumetric Analysis, Vol. II, New York 1943. — [20] Wehber, P.: diese Z. **149**, 244 (1956).

Dr.-Ing. Z. Gregorowicz, Gliwice, Piramowicza 8 (Polen)
Dipl.-Chem. F. Buhl, Katowice, Szkolna 9 (Polen)

Wissenschaftliches Forschungsinstitut für das Bauwesen, Sofia (Bulgarien)

Schnelle Methoden zur Bestimmung der Hauptelemente in den Konzentraten und Mutterlaugen der Seesalzgewinnung

Von

Georgi N. Babatschew

(Eingegangen am 24. August 1959)

Zur Kontrolle des Verdampfungsgrades von Meerwasser bei der Seesalzgewinnung durch natürliche Verdampfung sowie zur Untersuchung der anfallenden Mutterlaugen sind schnell ausführbare Analysenmethoden notwendig, bei denen es auf die Bestimmungen von Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorid, Sulfat und der wasserunlöslichen

Bestandteile ankommt. Für die Bestimmung von Ca und Mg[2,4,5,6,9], aber auch von Fe und Al[7] sind in neuerer Zeit vielfach komplexometrische Methoden empfohlen worden. Durch die Kombination der ÄDTA-Methoden mit Ionenaustauschverfahren können, wie unsere Versuche gezeigt haben, alle interessierenden Bestandteile rasch und mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden.

Wir trennen zunächst die wasserunlöslichen Bestandteile ab. Da diese Bestandteile in den konzentrierten Mutterlaugen zum Teil kolloider Natur sind, filtrieren die Lösungen durch Papierfilter sehr langsam, Saugfiltration führt zu trüben Filtraten, die Anwendung der üblichen Filterhilfen ist wegen der Gefahr der Adsorption von Lösungsbestandteilen zu vermeiden. Als sehr wirksam erweist sich dagegen nach unseren Versuchen ein Zusatz von 1%iger Gelatinelösung. Die Kolloide flocken in der Wärme in kurzer Zeit aus, und die Flüssigkeit läßt sich vom Ungelösten rasch und vollkommen klar abfiltrieren. Ein kleiner Überschuß an Gelatine stört die weiteren Bestimmungen nicht. Kleine Gelatinemengen sind beim Titrieren von Calcium in Anwesenheit großer Mengen Magnesium sogar günstig, da sie die Adsorption von Calciumionen an dem Niederschlag von Magnesiumhydroxyd verhindern. Die zu analysierende Lösung soll vor der Zugabe von Gelatine nicht verdünnt werden.

Zur weiteren Analyse lassen wir einen aliquoten Teil des Filtrates (Lösung I) eine Säule mit dem Kationenaustauscher Wofatit KPS-200 in der H-Form passieren. Im Durchlauf befinden sich die gesamten Cl^-- und SO_4^{2-}-Ionen in Form der freien Säuren, die man mit Lauge titriert. Titriert man anschließend in der neutralisierten Lösung das Chlorion mit Silbernitrat nach MOHR (oder nach einem anderen bekannten Verfahren[1]) so ergibt sich der Sulfatgehalt aus der Differenz.

Die auf der Austauschersäule befindlichen Kationen werden mit Salzsäure eluiert. Im Eluat werden Calcium und Magnesium in bekannter Art komplexometrisch bestimmt. Man titriert in verdünnten Lösungen und verwendet als Indicator Fluorexon, das hierbei eine bessere Endpunktserkennung erlaubt als Murexid.

Zur Bestimmung von Kalium und Natrium läßt man einen weiteren aliquoten Teil der Lösung I durch eine mit Wofatit KPS-200 in der Mg-Form gefüllte Säule fließen[3]. Im Durchlauf befindet sich dann außer der der Summe Ca + Mg äquivalenten Menge Magnesium eine der Summe der Alkalionen äquivalente Menge Magnesium. Titriert man also das Magnesium komplexometrisch und zieht man vom erhaltenen Wert die die Summe Ca + Mg (als Mg berechnet) ab, so ergibt der Rest die Summe Kalium + Natrium. Bestimmt man in einem anderen Teil der Lösung das Natrium als Natriumzinkuranylacetat, so kann der Kaliumgehalt berechnet werden.

In einem Teil der ursprünglichen Probe kann das Eisen komplexometrisch[8] oder bei kleineren Mengen colorimetrisch bestimmt werden.

Arbeitsvorschrift

Unlösliche Bestandteile. 50 ml der zu untersuchenden Lösung kocht man in einem 250 ml-Becherglas 3—4 min lang, spült die Wandungen mit etwas lauwarmem Wasser und läßt auf 70 ± 5°C abkühlen. Dann werden 2—3 ml warme, frisch hergestellte, 1%ige Gelatinelösung tropfenweise unter stetigem Rühren zugesetzt. Man läßt 10—15 min auf dem Wasserbad stehen und filtriert durch ein Weißbandfilter. Der Niederschlag wird 3—4mal mit warmem Wasser nachgewaschen, getrocknet und $^1/_2$ Std bei 1000°C geglüht. Man läßt im Exsiccator abkühlen und wägt.

Das Filtrat wird in einem 200 ml-Meßkolben aufgefüllt (Lösung I). Eine Austauschersäule mit Wofatit KPS-200 wird mit 2 n Salzsäure in die H-Form gebracht und mit dest. Wasser gespült, bis das Filtrat gegen Methylorange neutral reagiert. 20 ml Lösung I läßt man mit einer Geschwindigkeit von 4—5 ml/min durch die Säule fließen und spült mit dest. Wasser nach, bis das Waschwasser neutral reagiert. Den Durchlauf sammelt man in einem 250 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf (Lösung II). Anschließend werden die Kationen mit 30—40 ml 2 n Salzsäure mit der Geschwindigkeit 4—5 ml/min eluiert. Es wird wieder mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagiert. Das salzsaure Eluat und das Waschwasser werden in einem 250 ml-Meßkolben aufgefangen und aufgefüllt (Lösung III).

Summe Chlorid und Sulfat. 100 ml Lösung II werden mit einigen Tropfen Methylorange-Indicatorlösung versetzt und unter Rühren mit 0,1 n Natronlauge titriert (Verbrauch *A* Milliliter).

Chlorid. Zur austitrierten Lösung gibt man einige Tropfen 1%ige Kaliumchromatlösung und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung, bis der Niederschlag eine beständige rote Farbe annimmt (Verbrauch *B* Milliliter). Der Wert für Sulfat ergibt sich aus der Differenz $(A-B)$.

Calcium. 100 ml Lösung III werden mit Kalium-Natriumtartrat versetzt und mit 10%iger Natronlauge auf p_H 12 eingestellt. Dann wird Fluorexon als Indicator zugegeben und mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Die Maßlösung muß vorsichtig unter stetem Rühren zugefügt werden. Man vergleicht mit einer austitrierten Probe (Verbrauch V_1 Milliliter).

Summe Ca + Mg. Weitere 100 ml Lösung III versetzt man mit 10%igem Ammoniak bis zur neutralen Reaktion (Lackmus) und 3—5 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml 25%iges Ammoniak mit dest. Wasser zu 1 l gelöst) und titriert unter stetigem Rühren gegen Eriochromschwarz T (Mischung mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:50) mit 0,005 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blau. Man vergleicht mit einer austitrierten Probe (Verbrauch V_2 Milliliter). Man berechnet das Calcium aus V_1 und Magnesium aus (V_2-V_1).

Summe Kalium und Natrium. 25 ml der Lösung III werden durch eine Austauschersäule mit Wofatit KPS-200, das vorher in die Mg^{2+}-Form gebracht worden ist, mit der Geschwindigkeit 4—5 ml/min filtriert. Man wäscht mit CO_2-freiem Wasser nach, bis keine Mg-Ionen mehr eluiert werden. Zum Eluat gibt man Pufferlösung vom p_H-Wert 10 und Eriochromschwarz T als Indicator und titriert unter stetigem Rühren mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Weinrot nach Metallblau (Verbrauch V_1 Milliliter).

Andere 25 ml der Lösung III verdünnt man auf etwa 100 ml und titriert dann gegen Eriochromschwarz T die Summe Ca + Mg (Verbrauch V_2 Milliliter).

Die Differenz V_1-V_2 entspricht dem Gehalt an Kalium + Natrium.

Natrium. In 25 ml der Lösung III fällt man das Natrium als Natriumzinkuranylacetat. Der Niederschlag wird in einer Säure gelöst, und das Zink komplexometrisch mit Eriochromschwarz T als Indicator titriert[8]. Das Ergebnis wird auf Natrium umgerechnet.

Eisen. 100 ml der ursprünglichen Probelösung werden mit 1—2 ml konz. Salpetersäure aufgekocht, mit 10%igem Ammoniak auf p_H 1,5—3 eingestellt, mit 5—6 Tropfen alkoholischer Salicylsäurelösung versetzt und bei 50° C unter Rühren mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Blauviolett nach Grüngelb titriert.

In der Tabelle sind einige nach dieser Arbeitsvorschrift erzielte Ergebnisse im Vergleich zu denen nach anderen Methoden angegeben.

Tabelle

Unlösliches	Probe I	Probe II	Probe III
mg/l	50	66	48
	52	62	53
	55	64	52
Chlorid	Vorhanden	Gefunden	Differenz
g	0,0035	0,0035	±0,0000
	0,0070	0,0067	−0,0003
	0,0105	0,0109	+0,0004
	0,0175	0,0182	+0,0007
	0,0350	0,0360	+0,0010
	0,0385	0,0380	−0,0005
Sulfat	Gravimetrisch	Volumetrisch	Differenz
g	0,0050	0,0048	−0,0002
	0,0100	0,0105	+0,0005
	0,0150	0,0140	−0,0010
	0,0200	0,0195	−0,0005
	0,0250	0,0240	−0,0010
	0,0300	0,0308	+0,0008
Calcium	Vorgelegt	Gefunden	Differenz
g	0,0040	0,0040	± 0,0000
	0,0080	0,0084	+ 0,0004
	0,0120	0,0116	− 0,0004
	0,0200	0,0208	+ 0,0008
	0,0240	0,0230	− 0,0010
	0,0320	0,0312	− 0,0008
Magnesium	Gravimetrisch	Komplexometrisch	Differenz
%	10,15	10,20	−0,05
	10,65	10,60	−0,05
	9,14	9,30	+0,16
	8,43	8,40	−0,03
	3,18	3,08	−0,10
	4,83	4,95	+0,12
Natrium	Vorgelegt	Gefunden	Differenz
mg	10,0	9,0	−1,0
	15,0	16,0	+1,0
	20,0	18,0	−2,0
	25,0	24,5	−0,5
	30,0	28,5	−1,5

Tabelle (Fortsetzung)

Kalium mg	Vorgelegt	Gefunden	Differenz
	10,0	9,0	—1,0
	15,0	16,5	+1,5
	20,0	19,0	—1,0
	25,0	23,5	—1,5
	30,0	28,0	—2,0
Eisen g	**Vorgelegt**	**Gefunden**	**Differenz**
	0,0030	0,0030	±0,0000
	0,0050	0,0055	+0,0005
	0,0080	0,0081	+0,0001
	0,0100	0,0050	—0,0050
	0,0120	0,0118	—0,0002
	0,0150	0,0155	+0,0005

Zusammenfassung

Es werden Methoden zur Bestimmung der Hauptelemente in den Mutterlaugen bei der Seesalzgewinnung beschrieben. Die Kationen und Anionen werden durch Ionenaustausch in einer Kolonne mit Wofatit KPS-200 in H-Form getrennt. Im Durchlauf werden Chlorid und Sulfat als Summe und Chlorid allein bestimmt. Sulfat wird als Differenz berechnet. Calcium, Magnesium und Eisen bestimmt man komplexometrisch. Die Summe Kalium und Natrium bestimmt man komplexometrisch als Magnesium nach Ionenaustausch in einer Wofatit KPS-200-Säule in Mg^{2+}-Form. Natrium wird als Natriumzinkuranylacetat bestimmt, und Kalium ergibt sich aus der Differenz.

Literatur

[1] Badeeva, T. I., Hydrochem. Materialien (russ.) **1953**, 21. — [2] Desoi, R. L., u. K. P. Singh: J. Sci. Ind. Res. A **14**, No. 8 (1955). — [3] Gagliardi, E., u. H. Reimers: diese Z. **160**, 1 (1958). — [4] Hol, P. J., u. G. H. Leferink: Chem. Weekbl. **49**, 733 (1953); vgl. diese Z. **143**, 205 (1954). — [5] Lazarev, K. G.: Hydrochem. Materialien (russ.) **1953**, 21. — [6] Moschitch, A.: Veröffentl. chem. Genossensch. (Jugoslawien) **18**, No. 3 (1953). — [7] Oka, S., u. V. Weda: Bull Soc. Salt. Sci. Japan, **11**, No. 3 (1957). — [8] Přibil, R.: Komplexone in der chem. Analyse, Prag 1957. — [9] de Sousa, A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 305 (1953); **11**, 221 (1954); vgl. diese Z. **143**, 206 (1954); **147**, 311 (1955).

Ing. Georgi N. Babatschew, Wissenschaftliches Forschungsinstitut für das Bauwesen, Sofia, Str. Kaimak Tschalan No. 43 (Bulgarien)

Analytisches Institut der Universität Wien

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in Silicatgesteinen, Sedimenten und anderen Materialien nach vorangehender Anreicherung des Thoriums mittels Ionenaustausches

Von
J. Korkisch* und P. Antal

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. September 1959)

1. Einleitung

Die immer mehr ansteigende Bedeutung des Thoriums für die Gewinnung nuclearer Energie hat dazu geführt, daß man sich auch bereits für die Auffindung von weniger reichhaltigen Thoriumvorkommen mittels geochemischer Prospektion interessiert. Zu diesem Zwecke sind natürlich Methoden notwendig, die genaue Bestimmungen von Thoriumkonzentrationen von einigen ppm noch ermöglichen.

Da für die Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in Gegenwart größerer Mengen an Fremdionen keine absolut spezifischen Methoden vorliegen[2,20,40,43,53], ist in den meisten Fällen eine Anreicherung und Abtrennung des Thoriums bzw. eine Maskierung störender Ionen erforderlich. Dies kann durch Mitfällung[19,24,34] des Thoriums mit schwerlöslichen Salzen, Extraktion seiner Ionen oder organischen Verbindungen[3,15,17,21,37,39,42,46,50], Verteilungschromatographie[28,59] und Kationen-[5,26,35,44,45,48,49,52] oder Anionenaustausch[6,9,10,23,27,32,33,36,40,41,51,55,57,60,61] erreicht werden; oft hat man auch eine Kombination verschiedener Methoden herangezogen[25,31,47].

Der Trenneffekt einer Einzeloperation ist am größten bei den chromatographischen Verfahren; unter diesen zeichnet sich die Säulenchromatographie mit Kationenaustauscherharzen (Sulfonsäuretyp) durch ihre spezifische Trennwirkung aus[52], da vierwertige Kationen von diesen Harzen besonders stark festgehalten werden.

Trennungen mit Hilfe von Kationenaustauschern wurden bereits für einzelne Elemente oder Elementgruppen beschrieben: so die Trennung des Thoriums von Zirkonium und Titan mit Dowex-50[5,54], des Thoriums von den seltenen Erden, des Thoriums von Lanthan mit Amberlite

* Herrn Prof. Gustaf Arrhenius, University of California, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Calif., gewidmet.

IR-100[48], von den Seltenen Erden mit dem japanischen „Diaion K“[22] und die Bestimmung von Thorium in Uranerzen[45]. Für die Entfernung der an der Austauschersäule sorbierten Fremdionen wurden Citronensäure und Citronensäure-Citratpuffer[5,48,54], verschiedene Komplexone[54,58], Glykolate, Lactate, α-Oxy-Isobutyrate[7], 1—2 n Salzsäure[11,22,52] und Schwefelsäure[1] verwendet. Die Elution des Thoriums konnte mit 3—6 n Schwefelsäure[5,48], 3 n Salzsäure[22], 0,5 m Oxalsäure[11], Diammoniumcitrat von p_H 5[5], und 1,25 m Natriumhydrogensulfat[1] je nach der Art des Harzes durchgeführt werden.

Zur Endbestimmung des Thoriums im Bereich von 0—100 μg dienen neben ÄDTA-Mikrotitrationen sowie spektral- und röntgenanalytischen Verfahren vor allem zahlreiche photometrische Methoden. Einige von diesen arbeiten mit sehr empfindlichen Reagentien wie z. B. Morin[13,14,16] und Quercetin[40,56,57]; alle aber, auch die relativ unempfindlicheren, sind weniger spezifisch bzw. gegen Störungen anfälliger als Thorin (auch Thoronol, Thoron, APANS genannt- das Dinatriumsalz der 1-(6-Arseno-phenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure), das deshalb oft zur spektrophotometrischen Bestimmung des Thoriums vorgezogen wird[4,8,12,18,38].

Die vorliegenden Untersuchungen sollen eine Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in verschiedenartigen Mineralen (besonders in Silicaten, Sedimenten, Kohlenaschen, Phosphaten usw.) in Gegenwart der normalerweise vorliegenden Fremdionen ermöglichen. Das Thorium wird dabei zusammen mit den Elementen der vierten Nebengruppe aus ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure am stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 (H^+-Form) sorbiert und durch Waschen des Harzes mit 0,1 m Citronensäurelösung von den genannten anderen Elementen getrennt. Die Elution des Thoriums erfolgt mittels 6 n Schwefelsäure; anschließend wird es spektrophotometrisch als Thorinkomplex bestimmt.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen können mit Ausnahme großer Mengen der Seltenen Erden alle störenden Ionen mittels dieser Ionenaustauschoperation abgetrennt werden. Für größere Mengen von Chrom(III)-ionen, die sich (wahrscheinlich wegen der langsamen Reaktion der Aquokomplexe) nur schwer von der Austauschersäule auswaschen lassen, wird eine Trennung von Thorium durch dessen Extraktion mit 0,25 m Trifluorthenoylaceton-Benzollösung erreicht[21].

2. Lösungen und Reagentien

Ionenaustauscher. Eine Siebfraktion von 0,1—0,2 mm Korngröße des stark sauren Kationenaustauschers Dowex 50 (H^+-Form) wurde mit 6 n Schwefelsäure mehrmals aufgeschwemmt und nach dem Waschen mit dest. Wasser verwendet.

Thoriumstandardlösungen. Eine genau gewogene Menge analysenreines $Th(NO_3)_4$ wurde nach Zugabe einiger Milliliter konz. Salpetersäure in dest. Wasser gelöst, so daß eine Thoriumkonzentration von 2,123 mg Thorium/ml entstand. Diese

Lösung wurde auf gravimetrischem Weg (Oxinat) und titrimetrisch (ÄDTA) überprüft. Durch entsprechendes Verdünnen mit 1 n Salzsäure wurden verdünntere Standardlösungen mit Konzentrationen von 1—100 μg Thorium/ml bereitet.

Lösungen anderer Elemente. Es wurden 1 n salzsaure Lösungen folgender Ionen aus p. a. Reagentien hergestellt: Ti, Zr, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co, Ni, Cu, Mn^{2+}, Mg, Ca, Al, Alkalimetalle, Seltene Erden, Zn, Cd, UO_2^{2+}, Mo^{6+}, V^{5+}, W^{6+}, Sn^{2+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, NO_3^- und Cl^-.

Mineralsäuren. Durch Verdünnen von konz. Schwefelsäure p. a. mit dest. Wasser wurden 6 n und 3 n Schwefelsäure hergestellt. Aus konz. Salzsäure p. a. wurden in gleicher Weise 4, 1, 0,1 und 0,01 n Salzsäurelösungen bereitet.

Konz. Salpetersäure p. a. und 38—40%ige Flußsäure p. a.

Organische Säuren. Durch Auflösen von 210,12 g kristallisierter Citronensäure p. a. in 1 l dest. Wasser wurde eine 1 m Citronensäurelösung bereitet und daraus wurden durch entsprechendes Verdünnen 0,2- und 0,1 m Lösungen hergestellt.

Ascorbinsäure (reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke). Es wurde eine jeweils frisch bereitete Lösung von 0,5 g dieser Säure in 100 ml 1 n Salzsäure verwendet.

0,2 m ÄDTA-Lösung.

Extraktionsmittel. Durch Lösen von 5,5 g Thenoyltrifluoraceton (TTA) in 100 ml Benzol p. a. wurde eine 0,25 m Lösung hergestellt, die mit 4 n Salzsäure und weiter mit 0,1 n Salzsäure gewaschen wurde.

Thorinlösung. Durch Auflösen von 0,5 g Thorin* in 500 ml dest. Wasser wurde eine 0,1%ige Lösung hergestellt.

Perhydrol. 30%iges Wasserstoffperoxyd p. a.

3. Apparaturen

Spektrophotometer. Die Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle durchgeführt.

Ionenaustauschersäulen. Es wurden Ionenaustauschersäulen des früher schon öfters beschriebenen Typs[29] unter Beibehaltung der dort angegebenen Dimensionen angewendet.

4. Spektrophotometrische Thoriumbestimmung

Bei der Überprüfung von in der Literatur angegebenen Vorschriften[12,45] wurde ein geringfügiges Absinken der Extinktion nach 18 Std festgestellt; allerdings lieferte eine Messung gegen eine gleich alte Leerlösung korrekte Werte. Unsere Untersuchungen zeigen ferner, daß die Komplexbildung nach 5 min praktisch vollständig ist (im Konzentrationsbereich von 0—100 μg Thorium/10 ml). Unter den von uns gewählten Bedingungen wird das Beersche Gesetz bei 1—100 μg Thorium/10 ml befolgt (siehe Abb. 1). Wenn man zur Reduktion von Eisen(III)-ionen[45] Ascorbinsäure zusetzt, besteht bei längerem Stehenlassen bzw. bei Lichteinwirkung die Gefahr einer Zersetzung der Ascorbinsäure, wodurch die Meßwerte erhöht werden.

* Dieses Reagens wurde von den British Drug Houses Ltd, B. D. H. Laboratory Chemicals Division, Poole, England, bezogen.

Einfluß der Zeit und Aufstellung einer Eichkurve

Aliquote Teile der verdünnten Thoriumstandardlösungen, die 1—100 μg Thorium enthielten, wurden in Platinschalen auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, mit insgesamt 8 ml 0,1 n Salzsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und qunatitativ in 10 ml-Meßkolben gebracht. Nach Zugabe von 1 ml 0,1%iger Thorinlösung wurde mit 0,1 n Salzsäure auf die Marke aufgefüllt.

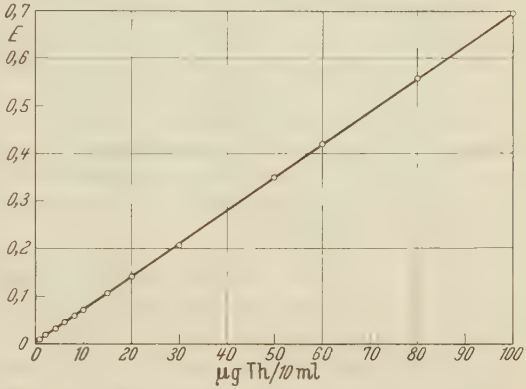


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion vom Thoriumgehalt

Die Extinktionen dieser Lösungen wurden nach Ablauf von 5 und 15 min sowie nach 18 Std gegenüber einem analog bereiteten Leerwert bei der optimalen Wellenlänge von 545 mμ gemessen. Die Ergebnisse einer Anzahl derart durchgeführter Messungen sind aus Tab. 1 ersichtlich. Ebenso ergaben die Extinktionen von Lösungen, die nach obigen Angaben hergestellt und nach 10 min (nach dieser Zeit ist die

Tabelle 1

Mikrogramm Thorium/ 10 ml Lösung	Extinktion nach 5 min	Extinktion nach 15 min	Extinktion nach 18 Std	Extinktion nach 18 Std gegen gleich alten Leerwert
1	0,008	0,007	0,002	0,007
2	0,015	0,015	0,009	0,014
4	0,031	0,030	0,025	0,029
6	0,043	0,044	0,038	0,043
8	0,057	0,057	0,051	0,057
10	0,075	0,073	0,068	0,072
10*	0,077	0,075	0,090	0,095
20	0,128	0,135	0,129	0,135
30	0,196	0,205	0,200	0,207
60	0,391	0,418	0,410	0,415
100	0,700	0,695	0,690	0,698
120	0,820	0,825	0,820	0,823
200	0,980	0,990	0,990	0,980

* Bei Zusatz von 1 mg Ascorbinsäure zersetzt sich diese nach längerer Zeit, wodurch die Extinktion zunimmt.

Komplexbildung sicher vollständig) gemessen wurde, die in Abb. 1 wiedergegebene Eichkurve für den Konzentrationsbereich von 1 bis 100 μg Thorium/10 ml.

5. Anreicherung des Thoriums am Kationenaustauscher Dowex-50

Das vorbehandelte Harz (siehe S. 127) wurde nach dem Einfüllen in die Ionenaustauschersäule mit 50 ml ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure (0,5 g Ascorbinsäure/100 ml) gewaschen.

1 ml einer verdünnten Thoriumstandardlösung, die 6 μg Thorium/ml enthielt, wurde mit ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure auf 50 ml verdünnt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/min durch das Harzbett fließen gelassen. Anschließend wurde mit 50 ml dest. Wasser nachgewaschen und das Thorium mit 50 ml 6 n Schwefelsäure eluiert. Das Eluat wurde in eine Platinschale gebracht, auf dem Wasserbad weitest eingedampft und hierauf die Schwefelsäure vorsichtig quantitativ abgeraucht. Der Eindampfrückstand wurde mit einigen Millilitern eines Gemisches aus konz. Salpeter- und Flußsäure (1 + 1) versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Anschließend wurde noch 4mal mit konz. Salpetersäure abgeraucht. Die weitere Behandlung des Rückstandes erfolgte wie in Abschnitt 4 für reine Lösungen angegeben.

Auf Grund einer Anzahl analog durchgeführter Säulenoperationen wurde die Wirksamkeit verschiedener Elutions- und Waschlösungen festgestellt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie zeigen, daß sich 6 n Schwefelsäure als Elutionsmittel am besten eignet. Salzsäure (3 und 10 n) ist weniger günstig. 1 n Salzsäure (auch ascorbinsäurehaltige), 0,1 m Citronensäure und 0,2 m ÄDTA-Lösung können als Waschlösungen verwendet werden.

Tabelle 2

Eingesetzte Thoriummenge in Mikrogramm	Elutionsmittel	Wiedergefundenes Thorium in Mikrogramm
6,0	50 ml 6 n Schwefelsäure	6,0
17,0	50 ml 6 n Schwefelsäure	16,7
39,5	50 ml 6 n Schwefelsäure	39,7
158,0	50 ml 6 n Schwefelsäure	159,0
467,0	50 ml 6 n Schwefelsäure	462,2
467,0	100 ml 6 n Schwefelsäure	468,5
467,0	70 ml 3 n Schwefelsäure	272,1
467,0	50 ml 10 n Salzsäure	160,0
467,0	150 ml 3 n Salzsäure	9,2
467,0	100 ml 0,1 m Citronensäure	0,0
467,0	300 ml 0,1 m Citronensäure	0,0
467,0	50 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung	0,0
467,0	300 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	0,0

Es wurden auch Versuche unternommen, die zeigen sollten, in welchen Säuren sich das Thorium nach dem Eindampfen seiner Lösungen bzw. nach stärkerem Erhitzen des Rückstandes am besten löst.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist ein Glühen des Thoriumsulfats (zur Zerstörung organischer Verunreinigungen) wenn möglich zu

Tabelle 3

Angewendete Thoriummenge μg	Säure zum Lösen des Rückstandes der auf dem Wasserbad eingedampften Thoriumlösung	Wiedergefundenes Thorium in Prozent
17	8 ml 1 n Salzsäure	100
200	8 ml 1 n Salzsäure	100
17	8 ml 0,1 n Salzsäure	99
200	8 ml 0,1 n Salzsäure	100
17	8 ml 0,01 n Salzsäure	97
200	8 ml 0,01 n Salzsäure	98
200	8 ml 1 n Salpetersäure	100
200	8 ml 0,5 n Salpetersäure	100
200	8 ml 0,1 n Salpetersäure	96
200	8 ml 0,1 n Schwefelsäure	100

Angewendete Thoriummenge μg	Wie nach einer Säulenoperation behandelt und mit 8 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen	Wiedergefundenes Thorium in Prozent
20	ohne Glühen des Rückstandes nach dem Abrauchen der Schwefelsäure	100
20	ohne Glühen des Rückstandes nach dem Abrauchen der Schwefelsäure	101
20	ohne Glühen des Rückstandes nach dem Abrauchen der Schwefelsäure	99
20	nach 15 min langem, schwachen Glühen des Rückstandes	90
20	nach 15 min langem, schwachen Glühen des Rückstandes	92

vermeiden. Es wurden daher bei allen weiteren Versuchen dem einzudampfenden Eluat einige Tropfen Perhydrol zugesetzt, um gegebenenfalls anwesende organische Substanzen zu zerstören.

6. Über das Verhalten von Titan, Zirkonium und Eisen(II) an Dowex-50

Durch ein wie in Abschnitt 5 vorbehandeltes Harzbett wurden 50 ml einer 0,1 n salzsauren Lösung, die 606 μg Titan enthielt, fließen gelassen. Die Säule wurde mit 50 ml dest. Wasser und anschließend mit 100 ml 0,1 m Citronensäure gewaschen. Dann wurde das Harz mit 50 ml 6 n Schwefelsäure behandelt und im Eluat das

Titan photometrisch bestimmt. Auf analoge Weise wurden Versuche mit Zirkonium und Eisen durchgeführt, wobei auch ascorbinsäurehaltige Salzsäure und Citronensäure zum Waschen verwendet wurden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 4 angeführt.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, wird auch zweiwertiges Eisen besser mit ascorbinsäurehaltigen Lösungen ausgewaschen, die offenbar dem Einfluß des gelösten Luftsauerstoffs entgegenwirken.

Tabelle 4

Ion	Eingesetzte Menge in Milligramm	Waschlösungen	Eluierungsmittel	Wiedergefundenes Ion in Milligramm
Fe^{2+}	10,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml 6 n Schwefelsäure	0
Fe^{2+}	10,0	100 ml 0,1 m Citronensäure	50 ml 6 n Schwefelsäure	0,04
Fe^{2+}	10,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 0,1 m Citronensäure	50 ml 6 n Schwefelsäure	0
Ti^{4+}	0,606	100 ml ascorbinsäurehaltige 0,1 m Citronensäure	50 ml 6 n Schwefelsäure	0,002
Ti^{4+}	0,606	100 ml 0,1 m Citronensäure	50 ml 6 n Schwefelsäure	0,001
Zr^{4+}	0,40	keine Waschlösung	50 ml 0,1 m Citronensr.	0,263
Zr^{4+}	0,40	keine Waschlösung	100 ml 0,1 m Citronensr.	0,367
Zr^{4+}	0,40	keine Waschlösung	150 ml 0,1 m Citronensr.	0,401

7. Trennung des Thoriums von Titan, Zirkonium, Eisen und anderen Elementen

Durch ein wie unter Abschnitt 5 vorbehandeltes Harzbett wurden 50 ml einer 1 n salzsauren Lösung, die 39,5 μg Thorium und 100 mg Eisen(III) enthielten, fließen gelassen.

Anschließend wurde mit 50 ml ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure gewaschen und das Thorium mit 50 ml 6 n Schwefelsäure eluiert. Im Eluat konnten nur 57% des eingesetzten Thoriums wiedergefunden werden. Dieser Thoriumverlust ist darauf zurückzuführen, daß das dreiwertige Eisen zusammen mit dem Thorium adsorbiert wird und dabei dieses teilweise zu verdrängen vermag. Diese Erscheinung tritt auch in geringerem Maße bei relativ konzentrierten Lösungen der Seltenen Erden, des Chroms, Titans und Zirkoniums auf und kann durch Verdünnen der Sorptionslösung nur teilweise aufgehoben werden. Da Eisen(II)-ionen, wie auch schon aus Tab. 5 hervorgeht, unter den gewählten

Versuchsbedingungen vom Austauscher nur sehr schwach adsorbiert werden und keine Verdrängung von Thorium bewirken, schien es zweckmäßig, durch Zugabe von Ascorbinsäure zur Sorptionslösung die Eisen(III)-ionen zu reduzieren, wodurch eine quantitative Adsorption des Thoriums auch bei Anwesenheit sehr großer Eisenmengen möglich wurde.

Auf analoge Weise wurden Versuche zur Trennung des Thoriums von einer großen Zahl anderer Elemente (unter Anwendung von ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure und 0,1 m Citronensäure, sowie im Falle des Titans auch von H_2O_2-haltiger 1 n Salzsäure als Waschlösungen) durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tab. 5 (S. 134) ersichtlich. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist eine Trennung des Thoriums von Titan und Zirkonium nur dann möglich, wenn die Konzentrationen dieser Elemente ein bestimmtes Maß nicht überschreiten.

Auf Grund der Tatsache, daß bei Anwesenheit großer Mengen an Chrom(III)-ionen das Thorium nicht bestimmt werden kann, wurden die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche zur Trennung des Thoriums von Chrom mittels einer TTA-Extraktion unternommen.

8. Trennung des Thoriums von Chrom durch Extraktion

Chrom(III)-ionen werden bei einem p_H-Wert von 1,1 durch 0,25 m TTA-Benzollösung nur zu 1,1% extrahiert, während das Thorium, wie aus Abb. 2 hervorgeht, zu über 98% in die organische Phase übergeht.

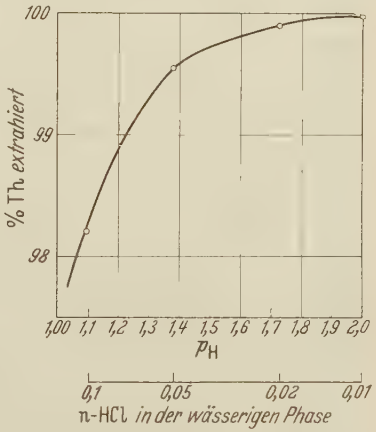


Abb. 2. Extraktion des Thoriums mit 0,25 m TTA-Benzollösung

Das thorium- und chromhaltige Eluat wird wie unter Abschnitt 5 angegeben eingedampft und die Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit 10 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen und quantitativ in einen 50 ml-Scheidetrichter gebracht. Nach zweimaligem Ausschütteln (2 min) mit je 10 ml der 0,25 m TTA-Benzollösung werden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 5 ml 0,1 n Salzsäure gewaschen und das Thorium mit je 10 ml 4 n Salzsäure rückextrahiert. Die wäßrigen Phasen werden einmal mit 10 ml reinem Benzol gewaschen und auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird zur spektrophotometrischen Endbestimmung des Thoriums mit 8 ml 0,1 n Salzsäure aufgenommen und gemäß Abschnitt 4 weiterbehandelt.

Die Ergebnisse einer Reihe von mit gleichen Thorium- und verschiedenen Chromkonzentrationen durchgeführten Versuchen sind aus Tab. 6 ersichtlich.

Tabelle 5

Eingesetzte Thoriummenge in Mikrogramm	Fremdion in Milligramm		Art und Menge der Sorptionslösung	Waschlösung	Wiedergefundenes Thorium in Prozent
160	Fe^{3+}	100	100 ml 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	57,0
160	Fe^{3+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	95,0
39,5	Fe^{3+}	10	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	125 ml ascorbinsäurehaltige 0,1 m Citronensäure	98,5
160,0	Al^{3+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	96,4
160,0	Ca^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	97,2
160,0	Mg^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	99,1
160,0	Ni^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	96,5
160,0	Co^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	100,2
160,0	Zn^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	97,5
160,0	Cd^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	100,1
160,0	Cu^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	97,3
160,0	Mn^{2+}	100	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	98,4
160,0	UO_2^{2+}	1,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	103,0
160,0	Mo^{6+}	10,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	95,3
160,0	W^{6+}	1,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	100,3
160,0	V^{5+}	5,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	96,6
160,0	Sn^{2+}	20,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	99,4
160,0	Ti^{4+}	1,8	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	50 ml H_2O_2*-haltige 1 n Salzsäure	100,0
39,5	Ti^{4+}	0,91	50 ml 0,1 n Salzsäure	125 ml 0,1 m Citronensäure	95,0
39,5	Ti^{4+}	0,91	50 ml 1 n Salzsäure	125 ml 0,1 m Citronensäure	96,2
39,5	Ti^{4+}	9,09	50 ml 1 n Salzsäure	125 ml 0,1 m Citronensäure	78,9
39,5	Ti^{4+}	9,09	50 ml 0,1 n Salzsäure	125 ml 0,1 m Citronensäure	73,2
39,5	Zr^{4+}	10,0	50 ml 1 n Salzsäure	125 ml 0,1 m Citronensäure	92,4
39,5	Zr^{4+}	10,0	50 ml 0,2 m Citronensäure	125 ml 0,2 m Citronensäure	93,7
39,5	Cr^{3+}	100,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml 1 n Salzsäure	—

160,0	NaCl	10000	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml 1 n Salzsäure	100,5
160,0	PO_4^{3-}	100,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml 1 n Salzsäure	100,9
160,0	SO_4^{2-}	100,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml 1 n Salzsäure	98,4
160,0	NO_3^-	100,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml 1 n Salzsäure	97,9
17,0	Seltene Erden**	125,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure und 200 ml 0,1 m Citronensäure	55,6
17,0	Seltene Erden**	125,0	100 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure	150 ml ascorbinsäurehaltige 1 n Salzsäure und 300 ml 0,1 m Citronensäure	60,1

* Durch das Waschen des Harzes mit H_2O_2-haltiger 1 n Salzsäure (2 ml Perhydrol/100 ml 1 n Salzsäure) wird das Titan als gelb gefärbter, 2fach positiv geladener Peroxydkomplex entfernt.

** Die Seltenen Erden wurden zusammen mit dem Thorium sorbiert und konnten einerseits mit der Waschlösung (Spalte 4) vom Austauscher nicht restlos entfernt werden, anderseits wurde das Thorium bei der Sorption teilweise verdrängt. Geringe Mengen an Seltenen Erden, d.h. um und unter einigen Milligramm, stören allerdings die Anreicherungsoperation des Thoriums praktisch nicht.

Tabelle 6

Eingesetzte Thoriummenge in Mikrogramm	Chrommenge in Milligramm	Wieder gefundene Chrommenge in Milligramm	Wieder gefundene Thoriummenge in Mikrogramm
39,5	1,0	0,0024	38,8
39,5	10,0	0,0031	38,5
39,5	30,0	0,0075	39,7

9. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Thoriums in Mineralen

0,5—1,0 g des feingepulverten Gesteins werden mit der 5—10fachen Sodamenge in einem Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure in bekannter Weise durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad abgeschieden. Der Rückstand wird mit 20 ml 4 n Salzsäure aufgenommen, filtriert, mit 25 ml 0,5 n Salzsäure nachgewaschen und die abfiltrierte Kieselsäure mittels eines Flußsäure-Salpetersäuregemisches entfernt. Der Rückstand wird mit 2 ml 4 n Salzsäure aufgenommen und dem Filtrat zugesetzt. Hierauf wird mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt, wodurch die Lösung 1 n an Salzsäure wird.

Die Aufschlußlösung (1 n an Salzsäure) oder ein aliquoter Teil davon (bei Anwesenheit großer Thoriummengen) wird solange mit fester Ascorbinsäure versetzt, bis das dreiwertige Eisen vollständig zum zweiwertigen reduziert ist.

Diese Lösung wird dann mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/min durch das nach Abschnitt 5 vorbehandelte Harzbett fließen gelassen.

Anschließend wird das Harz solange mit ascorbinsäurehaltiger 1 n Salzsäure gewaschen, bis der Effluent eisenfrei ist (dazu sind normalerweise 100 ml ausreichend). Dann wird mit 200 ml 0,1 m Citronensäure gewaschen, wobei die letzten 20 ml auf Titanfreiheit geprüft werden müssen. Hierauf wird mit dest. Wasser in 2—3 Portionen zu je 20 ml gewaschen.

Nunmehr wird das Thorium mit 50 ml 6 n Schwefelsäure eluiert und das Eluat wie unter Abschnitt 4 und 5 beschrieben eingedampft und das Thorium spektrophotometrisch bestimmt.

Tabelle 7

Art der Probe	Gehalt in μg/g ohne Abfluorieren der Kieselsäure	Gehalt in μg/g mit Abfluorieren der Kieselsäure	Wiedergefundene Menge des zugesetzten Thoriums (17 μg) in Prozent (bezogen auf Spalte 3)
Superphosphat	14,2	20,8	94
Gneis	2,7	2,8	97
Kohlenasche	3,5	3,7	96,5
Sediment	6,0	10,8	95,0

Die Ergebnisse einiger nach dieser Arbeitsvorschrift durchgeführter Mineralanalysen sind in Tab. 7 wiedergegeben. Mangels Proben mit bekanntem Thoriumgehalt wurde diese Methode durch zusätzliche Zugabe einer bekannten Thoriummenge von 17 μg überprüft.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, beträgt der maximale Fehler 6%, so daß sich die Methode durchaus für die Bestimmung von Mikrogrammmengen Thorium in Mineralen eignet.

Tabelle 8

Art der Probe	Mikrogramm Thorium/g	Mikrogramm Uran/g	Art der Probe	Mikrogramm Thorium/g	Mikrogramm Uran/g
Sediment* 1	4,4	0,34	Silicatgestein 1	14,0	6,44
Sediment 2	8,0	0,47	Silicatgestein 2	34,0	3,84
Sediment 3	1,82	0,35	Silicatgestein 3	21,7	2,22
Sediment 4	9,50	0,43	Silicatgestein 4	14,2	1,47
Sediment 5	1,06	0,33	Silicatgestein 5	9,0	0,89
Sediment 6	10,82	0,46	Silicatgestein 6	8,5	0,84
Sediment 7	2,01	0,52	Silicatgestein 7	9,5	1,10
Sediment 8	2,32	0,50	Silicatgestein 8	20,6	1,31
Sediment 9	2,15	0,38	Silicatgestein 9	17,0	6,28
Kohlenasche 1	20,3	33,5	Silicatgestein 10	9,7	5,16
Kohlenasche 2	13,3	3,75			

* Herrn Prof. Gustaf Arrhenius, University of California, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Calif., möchten wir für die Überlassung dieser Meeres-Sedimentproben aus dem Süd Pazifik bestens danken.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung des Thoriums in einer Reihe von Proben, deren Urangehalt ebenfalls von uns ermittelt wurde[30], konnten die in Tab. 8 gezeigten Ergebnisse erzielt werden.

Zusammenfassung

Die vorliegende Methode erlaubt es, Mikrogrammengen von Thorium in verschiedenartigen Mineralen nach dessen Anreicherung an dem stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 (H^+-Form) aus ascorbinhaltiger

1 n Salzsäure und nachfolgendem Auswaschen störender Ionen (Titan und Zirkonium) mit 0,1 m Citronensäure zu isolieren, so daß eine einfache und genaue spektrophotometrische Bestimmung des Thoriums nach der Thorinmethode möglich wird. Von gegebenenfalls anwesenden größeren Chrommengen wird durch Extraktion mittels TTA-Benzollösung getrennt. Auf Grund einer Reihe von Mineralanalysen konnte die Verwendbarkeit dieser Methode bestätigt werden.

Literatur

[1] Bane, R. W.: U. S. Atomic Energy Comm. CC 3336. — [2] Banks, C. V., u. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955). — [3] Banks, C. V., u. R. E. Edwards: Analyt. Chemistry **27**, 947 (1955); vgl. diese Z. **152**, 281 (1956). — [4] Banks, C. V., D. W. Klingmann u. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 992 (1953); vgl. diese Z. **144**, 228 (1955). — [5] Brown, W. E., u. W. Rieman: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1278 (1952). — [6] Carswell, D. J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 384 (1956/57). — [7] Choppin, G. R., B. G. Harvey u. S. G. Thompson: J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 66 (1956). — [8] Clinch, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 162 (1956); vgl. diese Z. **153**, 205 (1956). — [9] Danon, J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 237 (1958). — [10] Danon, J.: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5935 (1956). — [11] Dyrssen, D.: Svensk kem. Tidskr. **62**, 153 (1950). — [12] Fletcher, M. H., F. S. Grimaldi u. L. B. Jenkins: Analyt. Chemistry **29**, 963 (1957); vgl. diese Z. **160**, 439 (1958). — [13] Fletcher, M. H., u. R. G. Milkey: Science (Lancaster, Pa.) **119**, 445 (1954); vgl. diese Z. **147**, 375 (1955). — [14] Fletcher, M. H., u. R. G. Milkey: Analyt. Chemistry **28**, 1402 (1956); vgl. diese Z. **156**, 143 (1957). — [15] Fritz, J. S., u. E. C. Bradford: Analyt. Chemistry **30**, 1021 (1958); vgl. diese Z. **166**, 142 (1959). — [16] Geiger, R. A., u. E. B. Sandell: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 346 (1957); vgl. diese Z. **159**, 301 (1957/58). — [17] Goldberg, E. D., u. E. Picciotto: Science (Lancaster, Pa.) **121**, 613 (1955). — [18] Grimaldi, F. S., u. M. H. Fletcher: Analyt. Chemistry **28**, 812 (1956); vgl. diese Z. **155**, 53 (1957). — [19] Grimaldi, F. S., L. B. Jenkins u. M. H. Fletcher: Analyt. Chemistry **29**, 848 (1957); vgl. diese Z. **160**, 438 (1958). — [20] Grimaldi, F. S., J. May, M. Fletcher u. J. Titcomb: U. S. Geol. Survey Bull. 1006 (1954). — [21] Hagemann, F.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 769 (1956). — [22] Hinuma, T. Iwanagu: Res. Rep. Fac. Eng. Gifu Univ. **3**, 62 (1953). — [23] Hyde, E. K.: Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy P/728, 1955. — [24] Ishibashi, H., u. Sh. Higashi: Japan Analyst **4**, 14 (1955); vgl. diese Z. **150**, 451 (1956). — [25] Ishibashi, H., u. Sh. Higashi: Japan Analyst **5**, 135 (1956); vgl. diese Z. **154**, 198 (1957). — [26] Ishimori, T., K. Ueno u. H. Amatatsu: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **77**, 1705 (1956). — [27] Jenkins, I. L., u. R. J. Richardson: A.E.R.E. C/R. 1217 (1953). — [28] Kember, N. F.: Analyst **77**, 78 (1952); vgl. diese Z. **137**, 452 (1952/53). — [29] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien), **1958**, 415; vgl. diese Z. **168**, 61 (1959). — [30] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: diese Z. **161**, 92 (1958). — [31] Kosta, L.: Bull. Sci. Conseil Acad. RPF Yougoslavie **2**, 45 (1955). — [32] Kraus, K. A., G. E. Moore u. F. Nelson: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2692 (1956). — [33] Kraus, K. A., u. F. Nelson: Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy P/837 1955. — [34] Kronstadt, R., u. A. R. Eberle: U. S. Atomic Energy Comm. RMO-838 (1952). — [35] Kumte, N. S.: Current Sci. **27**, 94 (1958). — [36] Larrabee, G. B., u. R. P. Graham: diese Z. **156**, 258 (1957). — [37] Marechal-Cornil, J., u. E. Pieciotto: Bull. Soc. chim. belges **62**, 372 (1953). — [38] Margerum, D. W., C. H. Byrd, S. A. Reed u. C. V. Banks: Analyt. Chemistry **25**, 1219 (1953); vgl. diese Z. **146**, 453 (1955). — [39] Meinke, W. W., u. R. E. Anderson: Analyt. Chemistry **24**, 708 (1952); vgl. diese Z. **139**, 207 (1953). — [40] Menis, O.,

D. L. Manning u. G. Goldstein: Analyt. Chemistry **29**, 1426 (1957); vgl. diese Z. **162**, 433 (1958). — [41] Milner, G. W. C., u. J. W. Edwards: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 255 (1957); vgl. diese Z. **161**, 387 (1958). — [42] Milner, G. W. C., u. J. L. Woodhead: Atomic Energy Res. Establ. C/R 1400 (1954). — [43] Moss, M. L.: Analyt. Chemistry **29**, 670 (1957). — [44] Nagle, R. A., u. T. K. S. Murthy: Current. Sci., 8, 248 (1957). — [45] Nietzel, O. A., B. W. Wessling u. M. A. DeSesa: Analyt. Chemistry **30**, 1182 (1958); vgl. diese Z. **166**, 367 (1959). — [46] Peppard, D. F., G. W. Mason u. M. V. Gergel: J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 370 (1956/57). — [47] Perkins, R. W., u. D. R. Kalkwarf: Analyt. Chemistry **28**, 1989 (1956); vgl. diese Z. **159**, 160 (1957/58). — [48] Radhakrishna, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 351 (1952); vgl. diese Z. **138**, 430 (1953). — [49] Radhakrishna, P.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 140 (1953); vgl. diese Z. **142**, 226 (1954). — [50] Rydberg, J.: Ark. Kemi **9**, 81 (1955). — [51] Saito, N., u. T. Sekine: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 561 (1957). — [52] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell **1953**, S. 92, 176. — [53] Schindewolf, U.: Angew. Chem. **69**, 226 (1957). — [54] Spedding, F. H., u. J. E. Powell: Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. **50**, 14 (1954). — [55] Thompson, S. G., B. G. Harvey, G. R. Choppin u. G. T. Seaborg: J. Amer. chem. Soc. **76**, 6229 (1954). — [56] Tomic, E., u. H. Khalifa: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 668; vgl. diese Z. **163**, 379 (1958). — [57] Tomic, E., I. M. Ladenbauer u. M. Pollak: diese Z. **161**, 28 (1958). — [58] Vickery, R. C.: J. chem. Soc. (London) **1955**, 245. — [59] Williams, A. F.: Analyst **77**, 297 (1952); vgl. diese Z. **139**, 117 (1953). — [60] Ying Mao Chen: J. Chin. chem. Soc. (Formosa) **2**, 53 (1955). — [61] Ying Mao Chen, T. Liu u. T. H. Chen: J. Chin. chem. Soc. (Formosa) **2**, 111 (1955).

Dr. J. Korkisch, II. Chemisches Institut der Universität, Wien IX, Währingerstraße 38 (Österreich)

The National Research Centre, Dokki, Cairo, Egypt, U. A. R.

Solochrome Green V as a New Analytical Reagent

By

A. M. Amin, H. Khalifa and **A. S. Moustafa**

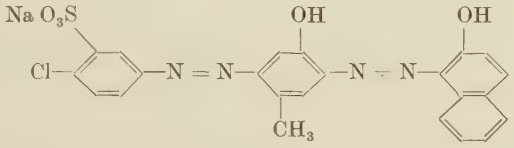
With 8 Figures in the Text

(Received September 28, 1959)

Several organic compounds giving reactions with metal cations are now of wide application in analytical chemistry. Certain properties of these compounds such as specificity, stoichiometric composition, sensitivity of colour reactions and stability of colour are the chief requirements stressed. The modern developments in the branch of chelatometry have increased the desire for the discovery of new metal indicators suitable for the detection of the equivalence point in titrations with EDTA. The most important group of metal indicators comprises organic dyes which form coloured metal complexes different in colour from that of the dye itself. In this laboratory a number of indicators including Eriochrome Black A[1], Eriochrome Blue S. E[2], Omega Chrome Black PPV[3] and Fast Grey RA[4] have been thoroughly investigated, their

absorption spectra recorded, their dissociation constants determined and the stability constants and composition of some of their metal complexes established. The present work is a contribution to the studies of metal indicators, with the aim of testing the feasibility of applying Solochrome Green V as a reagent for the qualitative detection of a variety of cations and anions, in titrations with EDTA, and whether it can be used as a new specific colorimetric reagent.

Solochrome Green V has the following structural formula:



It is also known by other trade names such as Eriochrome Verdone S, AlizarolVerdone S and Chrome Fast Green B. It is cited in the second edition of the Colour Index under No. 26925. It is soluble in water giving a brown solution. Its solution in concentrated hydrochloric acid is orange brown in colour, while in sodium hydroxide solution it aquires a greenish greyblue colour.

The procedures applied for such a study involved (a) absorbance measurements of buffered aqueous solutions of the dye at different wave-lengths, (b) potentiometric titration of the free acid obtained by allowing the dye solution to pass trough a suitable resin column in the hydrogen form with an alkali hydroxide solution, (c) p_H measurements of the same free acid solution after addition of progressive increments of the same alkali hydroxide solution, (d) plotting wave-length against extinction throughout the whole range of p_H ,(e) plotting p_H versus log (acid)/(salt) and finding out the pk values corresponding to the ionization steps of the free acid.

In order to test the behaviour of the dye in presence of a variety of cations and anions, 1 ml of 0.01 M salt solution was buffered to p_H 11 in a test tube, 2 drops of 0.1% aqueous dye solution were added and the contents well mixed. The formation of any precipitate or colour change was reported. These experiments proved that the dye is suitable for the detection of microgram amounts of zinc, manganese(II), nickel, copper(II) and iron(II). About twenty other cations were without any effect on the acid-base colour change indicating the specificity of the tested reagent. In the light of the colour changes observed together with the pronounced acid-base properties of the dye, the latter was found suitable as indicator in titrations of zinc and manganese(II) with EDTA. The reactions of this dye with these two cations are very sensitive and instantaneous. Moreover, the complexes of the dye with zinc and manganese have shown

to be comparatively less stable than those formed by interaction between EDTA and these cations. That the absorption maxima of its zinc and manganese complexes were found to be sufficiently far from that of the free indicator encouraged us to investigate its application as a reagent for the colorimetric estimation of both cations.

Acid-Base Properties

Experimental

0.001 M Dye solution is prepared by dissolving 0.026 g of the crystalline product (Mol. wt. 518.5) into 100 ml of bidistilled water.

$8 \cdot 10^{-5}$ M Dye solution is prepared by diluting 2 ml of 0.001 M solution with water up to 25 ml after the addition of 2 ml of the desired buffer.

0.01 M NaOH solution is prepared by dilution from a standardised carbonate-free more concentrated one.

Acidic buffers consisted of sodium acetate-hydrochloric acid mixtures (p_H 1—5).

Alkaline buffers consisted of ammonium chloride, nitrate-ammonium hydroxide mixtures (p_H 8—11).

Sodium hydroxide solution (p_H 12) is prepared by dilution from 0.1 M solution. The p_H values of the above buffers were checked by the aid of a p_H-meter.

The potentiometer used was a Titriskop type E 166 Metrohm AG Herisau, Schweiz, with a magnetic stirrer and a glass vessel with ground joints for the platinum electrode, the calomel electrode and the tip of a five-ml microburette. The electrode connections were fitted to the potentiometer and the potentials recorded by the aid of a pointer moving along a scale.

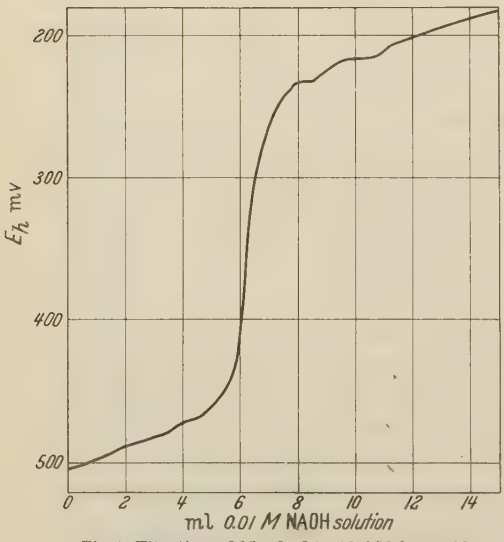


Fig. 1. Titration of 25 ml of $1 \cdot 10^{-3}$ M free acid solution against 0.01 M NaOH solution

The p_H meter used was a Radiometer type p_H M 22 P Copenhagen, fitted with aglass and a calomel electrode.

Potentiometric Titration of Solochrome Green V. 50 ml of 0.002 M dye solution were allowed to pass through a Wofatit KS cation exchange resin column 15 cm long and 8 mm in diameter, which was previously treated with dilute hydrochloric acid and thoroughly washed with water. The column was then washed with water and the volume was made with the washings up to 100 ml. The eluate was light brown in colour. After well mixing, the free acid solution (0.001 M) was divided into two equal portions and each one was titrated against 0.01 M NaOH solution using a platinum wire as indicator electrode.

Results and Discussion

Fig. 1 represents a titration curve of 25 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M of the free acid solution against 0.01 M NaOH solution. The curve exhibits three steps of neutralisation, the first of which is attained when $\sim$ 6.2 ml of the

alkali were added with a jump in potential amounting to 30 mv per 0.1 ml titrant. The other two steps are manifested by two considerably weak inflections. The first inflection represents the neutralisation of the sulphonic acid group and the other two correspond to the neutralisation of the two OH groups. The magnitudes of these three inflections are in agreement with the fact that the sulphonic group has much stronger acid properties than the other two OH groups. Although the first step (p_H 5.02) is attended with a sharp inflection yet it is not accompanied by any colour change indicating that the SO_3H group is not responsible for the acid-base properties of the dye. The colour change from brown to violet was observed after addition of 6.7 ml titrant (p_H 6.82) indicating that the first OH group attached to the middle benzene ring is responsible for this colour change. The final change in colour to distinct greenish blue occured at p_H 9.92 (8.9 ml titrant) which corresponds to the neutralisation of the OH group attached to the naphthalene nucleus. These results are in accordance with the fact that the latter OH is more acidic than the first one due to the high resonance of naphthalene in comparison with that of benzene. Furthermore the methyl group attached to the benzene nucleus also reduces the acidity of the phenolic group.

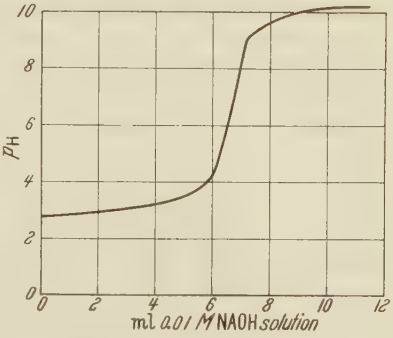


Fig. 2. Relation between p_H values of 25 ml of 0.001 M free acid solution and 0.01 M NaOH solution added progressively

The curve in Fig. 2 represents the plot of p_H versus 0.01 M NaOH solution during the neutralisation of 25 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M free acid solution. This curve is of the same shape as that drawn in Fig. 1 except that it manifests but one inflection corresponding to the neutralisation of the SO_3H group. The p_H value at half neutralisation as computed from the curve Fig. 2 amounts to 3.05, which is thus the value of pk_1. The values of pk_2 and pk_3 were computed from the plot of log (acid)/(salt) versus p_H values (Fig. 3).

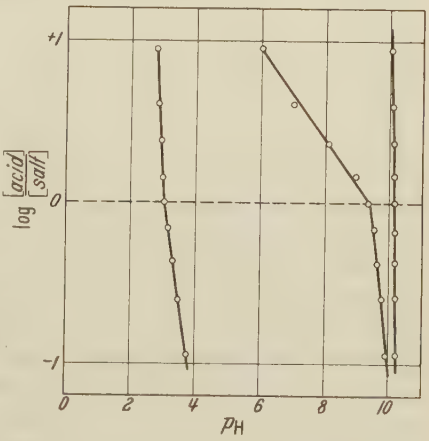


Fig. 3. Plot of log [acid]/[salt] vs. p_H

The intercepts of the three straight lines of this figure with the p_H axis log (acid)/(salt) = O give values of 3.05, 9.30 and 10.12 for pk_1, pk_2 and pk_3 respectively.

Variation of Absorbance of Solochrome Green V with p_H

The absorbance of $8 \cdot 10^{-5}$ M dye solutions buffered to various p_H values of 1.1—12 were measured at different wave lengths between 400 and 640 mμ, using a Universal Coleman Spectrophotometer Model 14, cuvettes of 13.06 mm optical thickness and water as the blank. The results are graphically reproduced in Figs. 4 and 5.

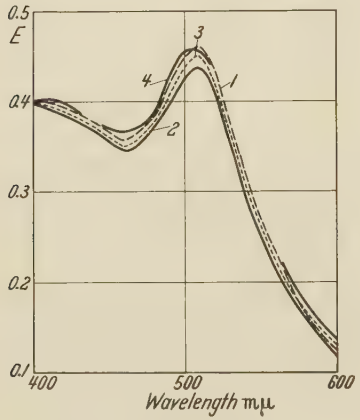


Fig. 4. Absorption curves of $8 \cdot 10^{-5}$ M Solochrom Green V solutions at various p_H values (acid range). *1* p_H 1.1; *2* p_H 1.7; *3* p_H 3.55; *4* p_H 4.75

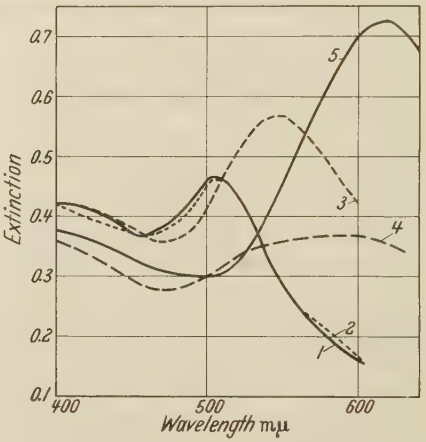


Fig. 5. Absorption curves of Solochrome Green V at various p_H values (alkaline range). $8 \cdot 10^{-5}$ M solutions. *1* p_H 7.3; *2* p_H 8.15; *3* p_H 9.85; *4* p_H 10.35; *5* p_H 12.0

The curves in Fig. 4 (acid range) exhibit about the same maximum absorbance at a wave-length of 510 mμ. This indicates that the absorbance of the dye solution under the prevailing conditions is constant throughout the p_H range 1.0—4.75. This result is in harmony with the fact that the dye solution undergoes no colour change with p_H up to 4.75. The curves 1 and 2 (Fig. 5) are of the same features as those representing the spectral absorbance of the dye solutions in the acidic range of p_H. The absorbance is pronouncedly increased with rise of p_H from 9.85 up to 12. The sudden shifts in the absorption maxima as represented by the curves 3—5 (Fig. 5) can be explained if we assume that the dye has the general formula NaH_2D. It is evident that the H_2D^- ionic species is responsible for the brown colour of the dye whether it is the sodium salt or the free acid. The colour changes, which take place with rise of p_H, may be represented by the following equilibria:

$$H_2D^- \rightleftharpoons H^+ + HD^{-2} \rightleftharpoons 2H^+ + D^{-3}$$

Brown	Violet	Greenish blue
p_H 8.15	9.85	12

The curve 4 (Fig.5) corresponds to an intermediate step of colour change between the violet and the greenish blue.

Metal Dye Complexes

By applying the aforementioned procedure for testing the behaviour of the dye towards cations and anions it was found that Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} and Fe^{2+} form soluble violet complexes while V^{5+}, Ce^{4+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, W^{6+}, Mo^{6+}, Hg^{2+}, Ag^{+}, Be^{2+}, Sn^{2+} and Zr^{4+} are without any effect on the colour of the dye at the same p_H 11. However, Y^{3+}, Th^{4+} and La^{3+} cations formed violet precipitates with the dye. Although the addition of tartaric acid hindered the formation of these precipitates yet no colour change was observed in its presence. This behaviour is evidently due to the formation of more stable tartrate complexes. The presence of Bi^{3+}, Pb^{2+} and Cr^{3+} caused the formation of blue precipitates while in presence of Fe^{3+} and U^{6+} the colour of the dye was destroyed. In the presence of Br^-, PO_4^{3-}, SCN^- or CO_3^{2-}, the colour of the dye changes to violet while no colour change is observed in the presence of Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, I^-, SO_3^{2-} NO_2^-, IO_3^-, $(C_2H_3O_2)^-$ and $(C_4H_4O_6)^{2-}$.

Solochrome Green V as Metal Indicator

Experimental

Indicator solution. 0.1 g dye is dissolved into 100 ml of bidistilled water.

0.01 M EDTA solution is prepared by dissolving 3.7225 g of reagent grade disodium ethylenediamine tetracetate dihydrate in water and dilution to 1 liter.

Metal Salt Solutions. 0.01 M solutions of the various metals were prepared from analytical grade reagents and standardised against EDTA using suitable indicators according to the recommended procedures.

Other Reagents. Ascorbic acid, tartaric acid, Eriochrome Black T indicator powder, potassium cyanide.

Determination of Zinc. To an aliquot portion of the zinc solution containing not less than 0.5 mg Zn add 2 ml of buffer (p_H 11), 1 ml 0.1% aqueous solution of the dye, titrate on cold with 0.01 M EDTA solution to a colour change from violet to blue.

1 ml 0.01 M EDTA solution $\equiv$ 0.6538 mg Zn.

Determination of Manganese. To an aliquot portion of the manganese solution add a few crystals of ascorbic acid, buffer (p_H 11) followed by 1 ml 0.1% indicator solution. Titrate with EDTA solution to a colour change from violet to blue.

1 ml 0.01 M EDTA solution $\equiv$ 0.5493 mg Mn.

Results

Representative results of determination of zinc and manganese are listed in Tables 1 and 2 respectively.

The results in Table 1 indicate that it is possible by applying the above procedure to determine zinc with high precision and accuracy. The experimental error and standard deviation of a large number of determinations amounted to 0.005 mg and 0.003 mg respectively.

Table 2 contains typical data which involve but slight errors. The calculated experimental error and standard deviation are 0.009 and 0.006 mg Mn respectively.

Table 1

mg Zn			ml 0.01 M EDTA solution		
Present	Found	Error	Calculated	Consumed	Difference
0.882	0.868	0.014	1.35	1.33	0.02
1.85	1.87	0.02	2.83	2.86	0.03
2.00	1.98	0.02	3.06	3.03	0.03
2.48	2.47	0.01	3.79	3.78	0.01
2.74	2.72	0.02	4.19	4.16	0.03
2.93	2.93	0.00	4.48	4.48	0.00
3.27	3.26	0.01	5.00	4.98	0.02
3.28	3.27	0.01	5.02	5.00	0.02
3.34	3.35	0.01	5.11	5.12	0.01
3.57	3.58	0.01	5.46	5.48	0.02

Table 2

mg Mn			ml 0.01 M EDTA solution		
Present	Found	Error	Calculated	Consumed	Difference
0.494	0.483	0.011	0.90	0.88	0.02
0.785	0.772	0.013	1.43	1.41	0.02
1.198	1.191	0.007	2.18	2.17	0.01
1.307	1.298	0.009	2.38	2.36	0.02
1.445	1.453	0.008	2.63	2.65	0.02
1.614	1.603	0.011	2.94	2.92	0.02
1.895	1.899	0.004	3.45	3.46	0.01
2.021	2.032	0.011	3.68	3.70	0.02
2.203	2.214	0.011	4.0	4.03	0.03
2.740	2.740	0.000	4.99	4.99	0.00

The errors involved in both determinations are of the magnitude of the usual titration error which do not exceed the volume of half a drop of 0.01 M EDTA solution.

Solochrome Green V as a Colorometric Reagent

Although preliminary experiments and absorbance measurements showed that the dye may be used as a reagent for the spectrophotometric determination of zinc and manganese, yet a study of the effect of time on its complex with manganese revealed that the absorbance of this complex decreases considerably with time, while that of the zinc complex remained constant for a period of not less than 4 hours.

Spectrophotometric Micro Determination of Zinc

Effect of p_H. As the dye shows pronounced acid-base properties, the absorbance of its solution is evidently sensitive to changes in p_H. Reproducible results were obtained by using solutions buffered to p_H 11 (NH_4NO_3—NH_4OH).

Selection of the Suitable Wave-Length. The absorbance of the dye solution containing 600 μg per 25 ml buffered to p_H 11 was measured at different wave-lengths using twice distilled water to set the zero readings. Similarly the spectral absorbance was measured using the same concentration of the dye at the same p_H in the presence of known amounts of zinc.

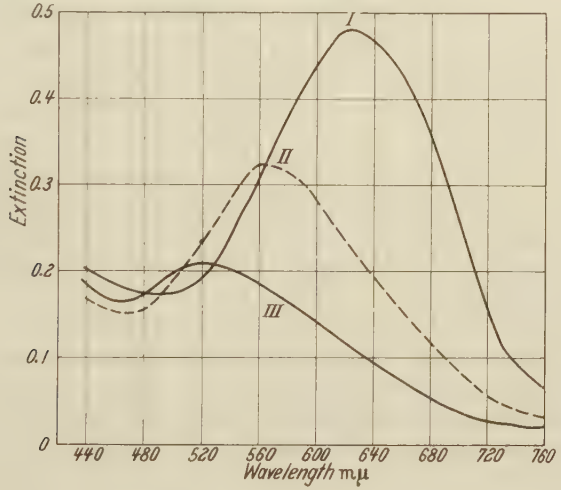


Fig. 6. Absorption curves. *I* 600 μg dye + 2 ml buffer p_H 11 per 25 ml; *II* 600 μg dye + 2 ml buffer p_H 11 + 3 ml 0.01 M Zn solution per 25 ml; *III* 600 μg dye + 2 ml buffer p_H 11 + 2 ml 0.01 M Mn solution per 25 ml

Fig. 6 represents the absorbance of the dye in the absence of zinc (curve I) and that of the dye in presence of excess zinc (curve II). For the sake of comparison we constructed the curve III which represents the absorbance of the dye-manganese complex. The pure dye solution and its zinc complex manifest a maximum absorbance at the wavelengths 620 and 560 mμ respectively.

Although the dye showed a maximum absorbance at 620 mμ, the wavelength 660 mμ was chosen for the measurements in this work as it gave more accurate and reproducible results.

The absorbance of solutions containing varying amounts of the dye between 60 and 780 μg per 25 ml buffered to p_H 11 was measured at the wavelength 660 mμ. The results of these measurements which are

reproduced in Fig. 7 indicate that the concentration of the dye is proportional to the absorbance of the solution. The relationship being a straight line shows that it obeys Beer's law.

Sensitivity and Sequence of Addition. It is easily possible by applying the procedure described herein and a Coleman spectrophotometer to measure the absorbance of a solution containing 1.31 μg zinc per 25 ml. This result indicates that by aid of such an instrument 0.05 ppm of zinc can be determined with fair accuracy. By varying the sequence of addition of the reagents in presence of which the violet zinc-dye complex is developed, it was found that the same colour is developed whether the order is zinc-dye buffer, dye-buffer-zinc or zinc-buffer-dye.

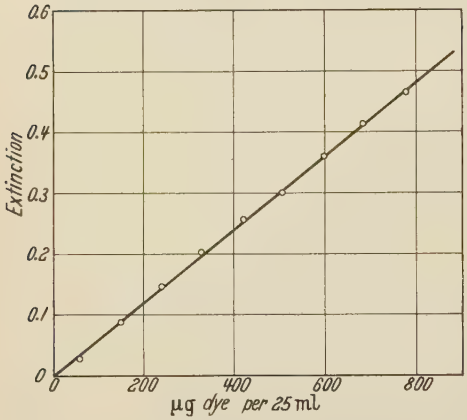


Fig. 7. Calibration curve of the dye

Effect of Time. The effect of time on the zinc-dye complex was also studied using solutions containing 600 μg of the dye and 65.38 μg zinc per 25 ml buffered to p_H 11.

The results listed in Table 3 indicate that the absorbance of the dye solution remains constant for a period of not less than 20 min after which period a slight decrease in absorbance was observed with time. The dye-zinc complex manifest constant absorbance along a period of at least 4 hours.

Table 3

Time minutes	10	20	30	40	50	70	90	120	200	260
E — dye	0.357	0.357	0.328	0.328	0.319	0.288	0.288	0.288	0.292	0.259
E — dye-Zn	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164	0.164

Table 4

Temp.	27	35	40	45	50	60	65	70
E — dye	0.377	0.377	0.382	0.387	0.392	0.392	0.398	0.398
E — dye-Zn	0.164	0.181	0.201	0.222	0.268	0.319	0.323	0.323

Effect of Temperature. The effect of temperature on the absorbance of the dye and its zinc complex was investigated in a similar manner as that applied in studying the effect of time. The solutions were kept in a thermostat until thermal equilibrium was attained and the absorbance was measured immediately.

The results listed in Table 4 indicate that the absorbance increases gradually with rise of temperature up to 65°C and then remains constant

between 65 and 70°C. However it is advisable to carry out the measurements between 25 and 35°C.

Calibration Curve. A calibration curve for the determination of zinc was constructed by adding the reagents in the following manner mixing after each addition: various volumes of the zinc solution containing 1.31 up to 19.61 μg Zn delivered from standard pipettes into 25 ml volumetric flasks, 2 ml dye solution (600 μg), 2 ml buffer p_H 11 and finally water up to the mark. The absorbance of each solution was measured at a wave-length of 660 mμ using water as the blank.

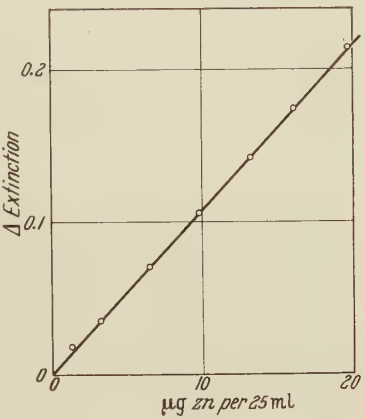


Fig. 8. Calibration curve for Zn

The calibration curve reproduced in Fig. 8 was obtained by plotting the decrease in absorbance due to the presence of zinc vs. the amount of zinc initially added. That the resulting curve is a straight line passing by the origin, indicates that the zinc-dye complex conforms satisfactorily with Beer's law up to 20 μg zinc.

Effect of Foreign Ions. One ml portions of 0.01 M zinc solution were delivered in a series of test tubes each containing 1 ml buffer p_H 11, 0.5 ml 0.03% dye solution and then starting from the second test tube solid specks of various metal salts containing at least ten folds the amount of zinc were finally added. The colours developed were compared with that developed in the first one. The conclusion is drawn, that the cations of Cd^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, V^{5+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, U^{6+} Ce^{4+}, Be^{2+}, Th^{4+}, Y^{3+}, Bi^{3+}, La^{3+} and Cr^{3+} interfere either by the formation of a precipitate, changing the intensity of the colour or blocking the indicator. The presence of Ag^{+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, W^{6+} or Zr^{4+} did not interfere in the determination of zinc. The presence of Cl^{-}, I^{-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, NO_3^{-}, IO_3^{-}, $C_2H_3O_2^{-}$, $C_2O_4^{2-}$ and salicylate do not interefere, while Br^{-}, CNS^{-} and CO_3^{2-} interfere. The conclusion is thus drawn that the use of Solochrome Green V as a colorimetric reagent for the microdetermination of zinc is limited to zinc solutions free from the above interfering ions.

Table 5

μg Zn		Δ μg Zn	Error %
Present	Found		
3.27	3.27	0.00	0.00
10.00	9.80	−0.20	−2.00
12.00	12.40	+0.40	+3.30
12.00	12.00	0.00	0.00
13.00	13.20	+0.20	+1.50
16.35	16.35	0.00	0.00

Application. In order to test the applicability and accuracy of the present method the absorbance of solutions containing known amounts of zinc treated as mentioned under calibration curve was measured and the amounts of zinc were computed

by interpolation in the calibration curve. The results given in Table 5 involve but slight deviations. The experimental error and standard deviation amount to 0.69 and 0.46 μg Zn respectively.

Summary

The acid-base properties of Solochrome Green V have been studied with the object of testing its use as a metal indicator or colorimetric reagent. The pK values of the three steps of ionisation of the free acid were evaluated. The dye has proved to be a suitable indicator in EDTA titrations of zinc and manganese as well as a colorimetric reagent for the microdetermination of zinc. The method is highly sensitive that by its application 0.05 ppm Zn can be determined with fair accuracy.

References

[1] Abd el Raheem, A. A., and A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 327 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **168**, 128 (1959). — [2] Abd el Raheem, A. A., and A. M. Amin: Z. analyt. Chem. **163**, 340 (1958). — [3] Abd el Raheem, A. A., and A. M. Amin: Z. analyt. Chem. **165**, 416 (1959). — [4] Khalifa, H., A. M. Amin and F. A. Osman: Z. analyt. Chem. **172**, 167 (1960).

Prof. Assist. Dr. H. Khalifa, Cairo University, Faculty of Science, Giza, Egypt

---

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. *Zur spektrochemischen Analyse von Lösungen* haben G. P. Mitchell, G. Orme und F. Farrell[1] eine *Elektrodenform* entwickelt, die gegen Säuren beständig ist, und die die relativ hohen Temperaturen, die sich beim Betrieb einer energiereichen, überkritisch gedämpften Niederspannungsentladung ausbilden, aushält und damit durchschnittlich hohe Nachweisempfindlichkeiten gestattet. Am oberen Ende eines Wolframstäbchens von 3 mm ⌀ ist ein trichterförmiger Glasbehälter zur Aufnahme der Lösung angeschmolzen. Über das in den Trichter hineinragende Ende des Wolframstäbchens wird als Anode eine Kohleelektrode engansitzend aufgeschoben, die 1 mm über den Trichterrand hinausragt. Beim Brennen der Entladung gelangt die Lösung durch die Elektrode auf die Oberfläche und wird dort verdampft. Zwei verschiedene Trichtertypen mit 6 ml bzw. 2 ml Fassungsvermögen werden vorgeschlagen. Die Verff. benutzten diese Elektrode zur Analyse von Nickellegierungen mit einer Hilger BNF-Multisource-Entladung mit den Parametern 250 μF, 15 Ω und 0,06 mH.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 272—274. Mullard Radio Valve Co., Ltd., Mitcham In., Surrey (England). F. Rosendahl

O. E. Clinton[1] beschreibt ein *Funkenstativ zur Spektralanalyse nach der porous cup-Methode*, das erlaubt, noch während der Belichtungszeit die Elektroden für die nächste Analyse einzujustieren. Auf einer Basisplatte, die die elektrischen Anschlüsse als Federkontakte trägt, ist schwenkbar ein zweiseitiger Arm montiert, der an

beiden Enden Elektrodenhalter besitzt. Das Halterpaar, das in der Belichtungsposition steht, ist über Stifte, die in die Federkontakte eingreifen und gleichzeitig als Justieranschläge dienen, an den Funkenerzeuger angeschlossen. In dem Stativ ist außerdem eine Absaugevorrichtung eingebaut. Der Verf. beschreibt in diesem Zusammenhang eine Einrichtung zur automatischen Belichtungszeitkontrolle kombiniert mit selbsttätigem Plattenvorschub.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 283—286. Rukuhia Soil Res. Station, Hamilton (Neuseeland). F. Rosendahl

Eine quantitative IR-Analyse kann nach J. A. Perry[1] durchaus mit Hilfe bereits vorliegender IR-Spektren durchgeführt werden. Verf. benutzt die publizierten Spektren von *Isobutan*, *Isobuten*, *1-Buten*, *n-Butan*, *trans-2-Buten* und *cis-2-Buten* des API (American Petroleum Institute), berechnet aus den vorliegenden Daten den spezifischen Extinktionskoeffizienten und setzt diesen Wert für seine Aufgabe ein. Die mitgeteilten Ergebnisse mit übernommenen und selbst bestimmten Extinktionskoeffizienten bzw. Extinktionen sind für das oben angeführte Fünf-Komponentensystem sehr befriedigend. Man kann demnach, ohne vorher die Absorption der reinen Komponente zu messen, mit übernommenen Daten eine Mehrkomponentenanalyse durchführen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1054—1055 (1959). Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA). H. Specker

Die analytische Anwendung der IR-Absorptionsspektren von 15—35 μ (Caesiumbromid-Gebiet) diskutieren F. F. Bentley und E. F. Wolfarth[1] in einer umfangreichen zusammenfassenden Arbeit. Gemessen und ausführlich besprochen werden die IR-Spektren von *Alkanen*, *Alkenen*, *Cyclopropanen*, *Cyclopentanen*, *Cyclohexanen*, *substituierten Benzolen*, *Naphthalinen* und *Biphenylen*. Besonders die *cyclischen* und *aromatischen Verbindungen* haben in diesem IR-Gebiet einige charakteristische Banden, die eine analytische Unterscheidung der Ringsysteme und mit gewisser Einschränkung der Substituenten im Ring ermöglichen. Ebenso lassen sich charakteristische Ringschwingungen für heterocyclische und kondensierte Ringsysteme in diesem Gebiet nachweisen. Störend machen sich im fernen Infrarot Gitterschwingungen der Kristalle mit kovalenter Bindung bemerkbar. Die Arbeit enthält die IR-Spektren von 88 Verbindungen von 15—35 μ und in 2 Abb. eine schematische Darstellung der Bandenlage von 44 *aliphatischen* und *aromatischen Kohlenwasserstoffen* im untersuchten Spektralbereich.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 165—205. Wright Air Development Center, Ohio (USA). H. Specker

Die Arbeitsweisen und Eigenarten der Analysenmethoden, die mit „Differentialwanderung" arbeiten, beschreibt H. H. Strain[1]. So werden die *Gas-fest-*, *Gas-flüssig-* und *Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie*, die *Zonenelektrophorese* und *kontinuierliche Elektrochromatographie*, die *Multiple-Verteilung nach Craig*, die *Massenspektrometrie* und die verschiedenen Diffusionsmethoden erwähnt. Die Variationsmöglichkeiten der einzelnen Methoden werden diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 818—821 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). D. Jentzsch

Chromatographie. E. Vámos[1] gibt eine kurze *Übersicht der Adsorptions-Chromatographie* an Hand von 85 Literaturstellen. Theorie, Verfahren, Adsorbenten usw. werden behandelt.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 165—170 (1959) [Ungarisch]. J. Plank

G. L. Reed und H. Irving[1] beschreiben ausführlich unter Angabe der elektrischen Schaltbilder ein *Gerät zum Zählen von Tropfen bei chromatographischen Elutionen*. Das Sammelvolumen kann von etwa 0,05—50 ml variiert werden. Das Gerät kann auch als Zeitgeber für einen äußeren Kreis mit Bereichen von 1—20 und 1—500 sec sowie 1—500 min verwendet werden.

[1] Analyst **84**, 317—320 (1959). Inorg. Chem. Laboratory, Oxford (England).
D. Jentzsch

E. A. Peterson und H. A. Sober[1] beschreiben ausführlich eine *Anordnung zur Herstellung von Elutionslösungen mit variablem Gradienten* für chromatographische Trennungen. Die entwickelte Anordnung besteht aus 9 einzelnen Kammern, die untereinander in Verbindung stehen. Beim Einfüllen einer bestimmten Lösung in eine der 9 Kammern und Auffüllen der anderen mit reinem Lösungsmittel ergibt sich jeweils eine Elutionslösung variabler Zusammensetzung. Desgleichen können mehrere Ausgangslösungen vorgegeben werden. Die Ergebnisse der umfangreichen Berechnungen werden mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 857—862 (1959). Nat. Cancer Inst. Bethesda, Md. (USA).
D. Jentzsch

Gaschromatographie. F. Eckhardt und H.-O. Heinze[1] erläutern die *Grundlagen und das Arbeitsprinzip der gaschromatographischen Analyse* und beschreiben Anwendungsbeispiele für die *Gaschromatographie* und die *IR-Spektrometrie* aus der Praxis eines *Kokereilaboratoriums* (Untersuchung von *Kohlenwasserstoffen*) mit Hilfe zahlreicher Abbildungen.

[1] Erdöl u. Kohle **12**, 83—87 (1959). Hauptlab. Bergbau AG. Neue Hoffnung, Oberhausen.
D. Jentzsch

E. Bayer[1] definiert für die Gaschromatographie den *Selektivitätskoeffizienten* σ als Verhältnis der Retentionsvolumina zweier gleichsiedender Substanzen zur Kennzeichnung der „Selektivität" verschiedener stationärer Phasen. Es werden aus den umfangreichen Messungen zahlreiche Beispiele gegeben. σ ist gut geeignet zur Auswahl von Trennsäulen zur Trennung von verschiedenen homologen Reihen. So ergibt sich, daß *Kohlenwasserstoffe* bevorzugt *von stark polaren Substanzen* (besonders von Propionitriläther) getrennt werden. Für eine selektive Trennung der *polaren Alkohole* von anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen sind unpolare stationäre Phasen, z. B. *Paraffine*, am besten geeignet. Auf die Möglichkeit, der *stationären Phase Metallsalze* zuzusetzen, um die Selektivität zu erhöhen, wird hingewiesen. Die Arbeit wird mit Vergleichen verschiedener inerter Trägersubstanzen abgeschlossen.

[1] Angew. Chem. **71**, 299—302 (1959). Inst. Organ. Chemie, T. H. Karlsruhe.
D. Jentzsch

F. G. Stanford[1] beschreibt ein *Probeneinlaß-System für die Gaschromatographie*, bei dem die Probe aus einer Capillarpipette mit Hilfe eines Gummiballes ausgeblasen wird. Zum Einführen der Pipette muß der Trägergasstrom geöffnet werden. Die Probe kann mit Pipette (etwa 1,4 g Gewicht) gewogen werden. Die Anordnung wird vor allem für giftige und radioaktive Substanzen empfohlen, für die die Verwendung einer Spritze unangenehm ist.

[1] Analyst **84**, 321—322 (1959). U.K. Atomic Energy Authority, Amersham, Bucks. (England).
D. Jentzsch

Papierchromatographie. Bei *papierchromatographischen Trenn- und Identifizierungsverfahren* geben nach G. Zweig[1] die Bildung von Doppel- und Mehrfachflecken, die Schwanzbildung und die Überlagerung von Flecken durch tieffarbige Reaktionsprodukte anderer Komponenten mit dem jeweils verwendeten Sprühreagens Anlaß zu Fehldeutungen. In fast allen Fällen sind die störenden Effekte auf chemische Reaktionen des Analysenmaterials während der Probenvorbereitung oder während des Chromatographierens zurückzuführen. Als Beispiele führt der Verf. die *Veresterung von Glutaminsäure* und *Asparaginsäure* mit Äthanol (Doppelflecken), Dissoziationsgleichgewichte ein- und mehrwertiger Säuren und Basen (*Alkaloide, Fettsäuren, Alkalihydrogenphosphate* und *-arsenate, Glutaminsäure, Asparaginsäure*) und stufenweise Komplexbildung zwischen Cadmiumionen und Ammoniak an. Die Maßnahmen zur Behebung der Störungen richten sich nach dem Einzelfall: Vorreinigung oder Vortrennung der Analysensubstanz, Verwendung gepufferter Laufmittel, Verschiebung von Gleichgewichten durch „Überschwemmen" des Laufmittels mit einem der Reaktionspartner.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 821—824 (1959). Univ. Davis, Calif. (USA).

H. Hartkamp

Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen. A. R. Neurath und F. Fričˇ[1] haben das unter anderen von B. Keil[2] empfohlene Verfahren der Auswertung verbessert, bei dem das entwickelte Chromatogramm im reflektierten Licht photographiert und die Schwärzung des Negativs photometriert wird. Die Verbesserungen bestehen darin, daß beim Photographieren Farb-(Interferenz-)filter verwendet werden, die auf Grund der Absorptionskurven analog wie in der Spektrophotometrie ausgewählt werden, und vor allem darin, daß gemeinsam mit dem Chromatogramm immer ein in mehrere kleine Felder geteilter Graukeil mitphotographiert wird. Der Schwärzungsgrad der einzelnen Felder des grauen Keils in den erhaltenen Negativaufnahmen wird mittels eines Schnellmikrophotometers (Zeiß) durchgemessen. Für die Messungen wird eine Aufnahme als Grundaufnahme ausgewählt, die Schwärzungen der einzelnen Felder des Graukeils in der zu untersuchenden Aufnahme werden in Abhängigkeit von den Schwärzungen derselben Felder in der Grundaufnahme graphisch dargestellt. Im rechteckigen Koordinatensystem ergibt sich dabei eine Gerade, deren Neigungswinkel eine für die betreffenden Aufnahme- und Entwicklungsbedingungen charakteristische Zahl ist. Führt man diese Zahl als Umrechnungsfaktor ein, so werden die Fehler, die durch Änderungen der Bedingungen des photographischen Prozesses (Beleuchtung, Blende, Expositionsdauer, Art der Entwicklung usw.) entstehen können, wesentlich eingeschränkt. So gelingt es z. B. bei der papierchromatographischen Bestimmung von Kobalt (mit Rubeanwasserstoffsäure) die Streuung der Ergebnisse von 3,80% auf 1,07% herabzusetzen.

[1] Chem. Zvesti **13**, 247—253 (1959) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Biolog. Inst., Akad. Wiss. Bratislava (ČSR). — [2] Keil, B.: Chem. Listy, **48**, 725 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1006 (1954); vgl. diese Z. **149**, 231 (1956).

M. Hřivnáč

Den Nachweis einiger Anionen und Kationen in Gemischen auf Agargel beschreiben B. D. Jain und S. P. Singhal[1]. Die Arbeitsweise ist der Ringpapierchromatographie vergleichbar. Es bilden sich z. B. in Zweikomponentensystemen in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Reaktionsprodukte zwei verschieden gefärbte Ringe aus. Das Reagens (in Klammern) wird vorher dem Agargel zugesetzt. Untersucht sind: *Hexacyanoferrat(II) — Thiocyanat* ($FeCl_3$), *Hexacyanoferrat(II) — Hexacyanoferrat(III)* ($CuSO_4$; $AgNO_3$); *Jodid-Hexacyanoferrat(III)* ($AgNO_3$); *Jodid-Chlorid* ($AgNO_3$); *Jodid-Sulfid* ($HgCl_2$); *Nickel-Kobalt* (Rubeanwasserstoff);

Eisen(III)-Titan [Kupferron; Hexacyanoferrat(II)]; *Eisen(III)-Mangan(II)* [Hexacyanoferrat(II)]; *Kupfer-Cadmium* [Hexacyanoferrat(II)]; *Blei-Silber* (K_2CrO_4); *Thorium-Uranylion* (Alizarinsulfonsäure), ferner (mit Silberchromat als Reagens): *Sulfid-Chlorid, Jodid-Sulfid, Jodid-Hexacyanoferrat(III)* und *Jodid-Arsenat.*

[1] J.Chromatogr. (Amst.) **2**, 324—325 (1959). Univ. Delhi (Indien). E. Bankmann

Untersuchungen über Diffusionsanalysen von Ionen in Gelen beschreiben M. Antelman, D. Eby und G. B. Kauffman[1]. Vorschriften zur qualitativen Trennung und quantitativen Bestimmung nach radialer Diffusion mit *Gelatine-* oder *Polyvinylalkoholgel-Platten* werden für *Kationen* und *Anionen* mitgeteilt. Die einzelnen Ionen verhalten sich nach dem Fickschen Gesetz. Beim Auftragen der Änderungen der radialen Wanderung als Funktion der Ionenkonzentration sind beim Vergleich mit Standardproben Bestimmungen in 0,1—10,0 n Lösungen mit einer Genauigkeit von etwa 1% möglich. Bezüglich der Wanderungen vom Aufgabepunkt ergibt sich für einige Kationen folgende Reihenfolge: $Mn^{II} > Ni^{II} > Co^{II} > Ag^{I} > Cu^{II} > Fe^{II} > Pb^{II} > Bi^{III} > Hg^{II} > Au^{III} > Hg^{I}$. — *Arbeitsweise. Herstellung der Gelplatten.* 16 g Nahrungsmittelgelatine werden in 50 ml kaltem dest. Wasser eingeweicht, dann werden 150 ml siedendes dest. Wasser zugefügt, die heiße Lösung wird in Petri- oder Uhrschalen von 1,5 cm Tiefe ausgegossen. Natriumalginatplatten werden aus Kelcosol (Kelco Co.) in der gleichen Weise durch Auflösen von 3 g in 100 ml heißem dest. Wasser gewonnen. Polyvinylalkoholplatten werden aus Elvanol 72-60 (Du Pont) hergestellt. 40 g des Polyalkohols gelöst in 200 ml dest. Wasser werden 30 min erhitzt und dann ausgegossen. — *Qualitative Messungen.* 0,2—0,4 ml der aufzutrennenden Mischung (0,1 n Lösung der Kationen) werden in die Mitte der Platte gegeben. Nach einigen Minuten ist die Diffusion deutlich zu erkennen. Mit Hilfe von bestimmten Reagentien können die Platten entwickelt werden. — *Quantitative Messungen.* Unter die Platten wird Polarkoordinatenpapier gelegt, das eine schnelle Auswertung ermöglicht. Das Aufgabevolumen wird sorgfältig gemessen (0,05 ml). Nach entsprechender Zeit wird der Radius der Wanderung gemessen, wobei der Radius des Aufgabetropfens abgezogen wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 829—833 (1959). Hampshire Chem. Corp., Nashua, N. H. (USA). D. Jentzsch

Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennungen lassen sich unter *Ausnutzung von Zentrifugalkräften* mit zwei von H. J. McDonald, L. P. Ribeiro und L. J. Banaszak[1] beschriebenen Apparaturen sehr viel rascher durchführen, als das bei den üblichen, unter Ausnutzung von Gravitations- und Capillarkräften arbeitenden Verfahren möglich ist. Beide Anordnungen, deren technische Einzelheiten man dem Original entnehmen möge, haben als gemeinsames Konstruktionsmerkmal die nach außen völlig abgeschlossene rotierende Chromatographie- bzw. Elektrophoresekammer, welcher die Entwicklerflüssigkeit (Laufmittel bzw. Pufferlösung) in kontinuierlichem Strom zugeführt werden kann. Die Equilibrierung der Kammern und der Papiere mit den Lösungsmitteldämpfen ist in einfacher Weise möglich. Die rotierende Elektrophoresekammer ist mit Hilfe einer besonderen Einrichtung für die Zufuhr des Probengutes an 2 Punkten nahe dem Rotationszentrum auch für kontinuierlichen Betrieb geeignet. Das Verhalten von Vergleichssubstanzen kann ohne Schwierigkeiten in demselben Chromatogramm bzw. Elektropherogramm beobachtet werden, welches die zu untersuchende Probe enthält.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 825—829 (1959). Univ. Chicago, Ill. (USA). H. Hartkamp

Papierelektrophorese H. Peeters, P. Vuylsteke und R. Noë[1] haben die *Ionophorese, d. h. die Wanderung von Ionen der verwendeten Pufferlösung bei elektrophoretischen, zweidimensionalen Trennungen* untersucht und hierzu ein *Gerät mit Kaskadenelektroden* verwendet[2], bei dem die Versorgung des Papierbogens mit Pufferlösung über die gesamte Breite durch stetes Zutropfen aus einer Reihe von Capillaren erfolgt und der Überschuß entsprechend Abb. 1 abtropfen kann. Es wird in einer durch Kunststoff-Folie abgeschlossenen Kammer gearbeitet, so daß eine Verdampfung, die genau untersucht ist, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Jeder Bogen wird nach Elektrolyse mit 6—7 V/cm über 4 Std in 35 Felder geteilt und auf die Verteilung von Anion und Kation sowie auf die Leitfähigkeit geprüft. Die Ergebnisse sind äußerst anschaulich in Zahlenfeldern und durch Farbfelder dargestellt, sie lassen deutlich bei den verwendeten Na-, K- und Li-Veronal-Pufferlösungen (Ionenstärke 0,03, p_H-Wert 8,6) eine typische Anhäufung der Kationen erkennen, auch wenn gemischte Puffersalze verwendet werden.

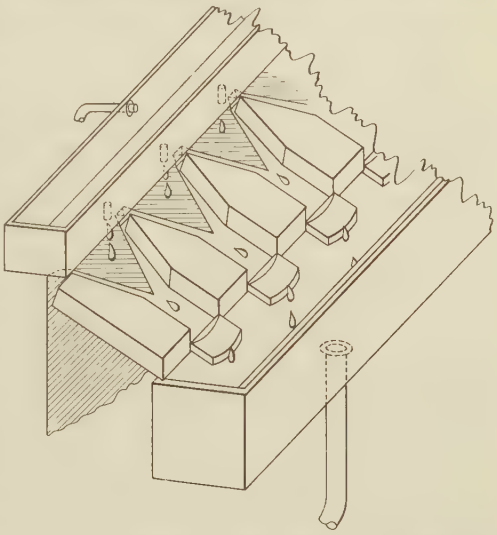


Abb. 1. Vorrichtung zur Versorgung des Papierbogens mit Pufferlösung bei zweidimensionaler Elektrophorese nach Peeters u. Mitarb.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 308—319 (1959). St. Jans Hosp. Bruges (Belgien). — [2] Peeters, H., P. Vuylsteke u. R. Noë: The Protides of Biological Fluids, Proc. 4, Colloquium (1956) und Proc. 5. Colloquium (1957), Bruges.

K. Cruse

Z. Pučar und Z. Jakovac[1] haben in Fortführung früherer Arbeiten zur *elektrophoretischen Beweglichkeit anorganischer Ionen*[2] die Untersuchungen auch auf die Wanderung von UO_2^{2+}, Tl^+, Be^{2+} und $Fe(CN)_6^{4-}$ in Salzsäure, Überchlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure und Milchsäure wachsender Konzentration (0,63—4; im Text 0,4—63 angegeben) bei Elektrolyse auf Munktell-Papier Nr. 20/100 ausgedehnt und die Abhängigkeiten übersichtlich graphisch dargestellt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 320—321 (1959). Inst. Rudjer Bošković, Zagreb (Jugoslawien). — [2] Pučar, Z.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 476, 485 (1957); **18**, 290 (1958); vgl. diese Z. **163**, 287, 288 (1958); **165**, 125 (1959).

K. Cruse

Potentiometrische Titration von Legierungen. Über die heute gültigen Vorstellungen auf diesem Gebiete gibt D. R. W. McLaren[1] einen zusammenfassenden Bericht. Für Oxydations-Reduktionsvorgänge werden die auftretenden elektromotorischen Kräfte bei Verwendung von Kalomelelektroden als Bezugselektrode und bei Benutzung polarisierter Platinelektroden berechnet. Für die Kalomelelektrode gibt Verf. eine kurze Darstellung der von C. N. Reilley,

W. D. Cooke und N. H. Furman[2] entwickelten Theorie mit dreidimensionaler Darstellung des Verlaufs von Strom, Spannung und des Fortschreitens der chemischen Reaktion, für die polarisierten Pt-Elektroden schließt er sich ältere Arbeiten von H. H. Willard und F. Fenwick[3] an. Einige praktische Beispiele sind angegeben.

[1] Metallurgia (Manchester) **59**, 257—261 (1959). Bragg Lab., Naval Ordnance Inspection Establ., Sheffield (England). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1223, 1226 (1951); vgl. diese Z. **136**, 130 (1952). — [3] J. Amer. chem. Soc. **44**, 2504, 2516 (1922); vgl. diese Z. **72**, 56 (1927); **75**, 56 (1928). S. Eckhard

Die acidimetrische (potentiometrische) Titration von Metallacetaten mit Perchlorsäure in Eisessig ist nach A. T. Casey und K. Starke[1] für folgende Metalle möglich: *Na, K, NH_4, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Mn, Co, Ni, Ag, Pb.* Dagegen eignet sich das Titrationsverfahren nicht zur Bestimmung der Acetate von Fe, Cr, Cu, Sn, Sb, Bi, U und Al. Die Verff. haben jeweils 3 mVal des Acetates oder auch Nitrates in 40 ml Eisessig gelöst, bei Nitraten Acetanhydrid zugesetzt und dann direkt titriert. Bei *Co* und *Ni* werden reproduzierbarere Resultate erhalten, wenn man mit einer Perchlorsäurelötung in Dioxan titriert. Weil *Zinkacetat* unlöslich ist, versetzt man mit einem Perchlorsäureüberschuß und titriert mit Natriumacetatlösung zurück. Die Titrationen werden durch Wasser gestört.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1060—1062 (1959). Univ. Vancouver, B. C. (Canada). Klaus Brodersen

Potentiometrische p_H-Bestimmungen mit dem Heyrovský-Polarographen wurden von E. Macovschi und D. Moţet-Grigoraş[1] ausgeführt. Das Prinzip der Messung besteht einfach darin, daß die p_H-Meßkette durch die über den Schleifkontakt vermittelte Spannung kompensiert wird. Kompensation ist erreicht, sobald der Stromfluß 0 geworden ist. Aus der hierzu erforderlichen Spannung wird der p_H-Wert bestimmt. Dabei kann die Fehlerbreite der Messung nicht allein durch Einschalten eines besonders empfindlichen Voltmeters (0,01 V/Skt) vermindert werden, sondern auch durch eine auf den verwendeten Spannungsdurchlauf abgestimmte p_H-Meßkette, wie z. B. eine Wasserstoff-Kalomelkette für 0—1140 Millivolt ($p_H = 0—14$) oder eine Chinhydron-Kalomel-Kette für 0—760 Millivolt ($p_H = 0—8$) usw. Bei Messungen an der ersten Kette wird ein Fehler von nur $\pm$ 0,1 bei stark gespreizter Spannung (210—420, 300—600 oder 600—1020 Millivolt) sogar nur von $\pm$ 0,04 festgestellt. Besonders hingewiesen wird auf die Verwendung dieser Methode bei Aufnahme von Polarogrammen, bei denen die Wasserstoffelektrode gleichzeitig zum Rühren und Entfernen von Sauerstoff dient und eine p_H-Messung kurz vor und sofort nach Aufnahme des Polarogramms bequem möglich ist.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **2**, 293—298 (1957). Inst. Biochem., Akad. Rumän. Volksrepublik. K. Cruse

Coulometrie. *Für coulometrische Redoxititrationen bei konstantem Potential* haben M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher[1] einen Titrator beschrieben, bei dem das Potential der Reaktionselektrode über einen stabilisierten Differenzverstärker (mit Stromverstärkung mittels Transistor) kontrolliert wird. Der Generatorstrom wird ebenfalls über einen stabilisierten Verstärker integriert und ist als Spannung ablesbar. Das sehr ausführlich beschriebene Gerät ist auch für automatische Titrationen verwendbar. 5,6 mg Kaliumjodid in 10 ml 1 n Schwefelsäure werden in 13 min mit einem mittleren Fehler von 0,24% bestimmt (Platinelektroden, durch Fritte getrennte Kathode, bei 0,6 V gegen die Silber-Silberchloridelektrode).

Die Kupferreduktion (2,263 mg) bei −0,1 V gegen die Ag,AgCl-Elektrode (Quecksilberkathode, Platinanode durch Sulfatbrücke und Fritte getrennt) gelingt in 1 n Schwefelsäure (5 ml) in 12 min auf im Mittel 0,04% genau.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 488—491 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
K. Cruse

W. D. Shults und P. F. Thomason[1] haben eine *coulometrische Bestimmungsmethode für Kupfer und Uran* (als UO_2-Ion) ausgearbeitet, bei der das Verhältnis der Mengen beider Elemente weniger begrenzt ist als bei der Methode nach L. G. Farrer, P. F. Thomason und M. T. Kelley[2]. — *Vorschrift.* In die Titrierzelle werden 6 ml Quecksilber, 5 ml 1 n Schwefelsäure und die Analysenprobe eingefüllt, nach 5 min Durchperlen mit Stickstoff wird am Gerät von Kelley u. Mitarb.[3] bei Anlegen von −0,3 V gegen die Ag,AgCl-Bezugselektrode an der Quecksilberkathode gegen eine getrennte Platinanode reduziert bis der Stromfluß auf 50 μA abgesunken ist. Die bis dahin verbrauchte Strommenge ist der (Cu + U)-Menge äquivalent. Da nur die Kupferreduktion an Quecksilber reversibel ist, wird anschließend bei +0,175 V oxydiert, so daß die der Cu-Menge äquivalente Strommenge und damit als Differenz auch die für die Uranreduktion bestimmt werden kann. Die Methode ist auch bei der 60fachen Menge U neben 0,1—1 mg Cu mit guter Genauigkeit anwendbar.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 492—494 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1511 (1958); vgl. diese Z. **169**, 227 (1959). — [3] Kelley, M. T., H. C. Jones u. D. J. Fisher: Analyt. Chemistry **31**, 488 (1959); vgl. vorstehendes Ref.
K. Cruse

Coulometrische Titrationen mit Zinn(II) A. J. Bard und J. J. Lingane[1] beobachteten, daß sich Zinn(IV) in saurer, bromidhaltiger Lösung an einer Goldelektrode mit 100%iger Stromausbeute zu zweiwertigem Zinn reduzieren und daß sich diese Reduktion vorzüglich in der *coulometrischen Jodometrie* zur *Rücktitration ausgeschiedenen Jods* verwenden läßt. Gearbeitet wird in 4 m Natriumbromidlösung, die 0,2 n an Salzsäure und 0,2 m an Zinntetrachlorid ist. Die Lösung wird mit Stickstoff von Sauerstoff befreit, mit Kaliumjodid versetzt (0,01 m) und dann (stets unter Stickstoff) mit dem zu analysierenden Oxydans. An der Goldkathode (1 cm^2), die gegen eine getrennte Cd-Elektrode in 0,5 m Cadmiumchloridlösung geschaltet ist, wird dann das ausgeschiedene Jod mit Stromdichten zwischen 5 und 84 mA/cm^2 titriert (Stromausbeute 99,7 $\pm$ 0,2%). Der Endpunkt kann potentiometrisch an einer Platinhilfselektrode (1 cm^2) gegen eine Kalomelbezugselektrode, oder amperometrisch an zwei Platinelektroden (je 1 cm^2) bei 150 mV angelegter Spannung bestimmt werden. *0,35—3,5 mg Jodat, 0,56—5,6 mg Eisen(III)* und *6,6—13,3 mg Cer(IV)* in 50 ml werden nach dieser Methode mit einem Fehler von höchstens + 0,35 bzw. −0,56% erfaßt. Auch *Brom* (durch Zugabe von Bromat, 1—5 mg) läßt sich nach der gleichen Methode an einer Platin-Generatorelektrode (0,8 × 2,0 cm) auf 0,2—0,3% genau bestimmen, wenn eine Vortitration vorgeschaltet wird. — Das entwickelte *Zinn(II)* kann auch durch anodische Entwicklung von Jod (Goldelektrode) oder Brom (Platinelektrode) quantitativ bestimmt werden. Auch die umgekehrte Titration verläuft nahezu quantitativ (maximal 0,5% Fehler). Durch Sn^{II}-Entwicklung im Überschuß lassen sich auch *Chinone*, nur *langsam reduzierbare Farbstoffe* und ähnliche Substanzen durch Rücktitration mit Jod oder Brom bestimmen. Ausführlich ist als Beispiel die *Chinonbestimmung* beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amst.) **20**, 463—471 (1959). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).
K. Cruse

Polarographie. *Die Vor- und Nachteile der Verwendung einer Quecksilberbodenkathode in der Polarographie* hat R. C. Rooney[1] durch Vergleich mit Messungen an der Quecksilbertropfelektrode an Lösungen von *Cadmium* in 0,1 m KCl-Lösung (schnelle reversible Reaktion), von *Aluminium-Solochromviolett RS* (schnelle irreversible Reaktion) und von *Nickel* in 0,1 m KCl-Lösung (langsame irreversible Reaktion) untersucht. Gemessen wird zur Sicherstellung einer konstanten Oberfläche an einem Napf, der stets bis zum Überfluß gefüllt wird, und der über eine Fritte mit Agarverschluß gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geschaltet ist. Bei der üblichen Polarographie wird eine Empfindlichkeitssteigerung auf das etwa 20fache beobachtet, ganz in Übereinstimmung mit früheren Messungen[2], doch wirkt sich nachteilig aus, daß für jede derartige Elektrode eine gesonderte Eichkurve aufgestellt werden muß, daß ferner infolge der hohen Empfindlichkeit die übliche Begasung zur Entfernung des Sauerstoffs nicht ausreicht, daß der Kapazitätsstrom stärker ins Gewicht fällt und daß schließlich Polarogramme nur dann reproduzierbar sind, wenn mindestens 30 min bis zum neuen Polarogramm abgewartet werden. — Bei Verwendung eines Kathodenstrahlpolarographen (Spannungsdurchgang alle 7 sec) sind die Polarogramme über die ersten 20—30 Spannungsdurchgänge gut reproduzierbar, bei längerer Zeit steigt die Spitzenhöhe beträchtlich. Wird frühzeitig gemessen, so sind die Spitzenhöhen auf 2,5% reproduzierbar (Pb-Lösung). Die Empfindlichkeitssteigerung ist nicht einheitlich. Als Faktoren werden erhalten: für Cd 62,5, für den Al-Komplex 8,5 und für Ni 21. Besonders bei Aufnahme der 1. Ableitung der Stromspannungskurven erweist sich die Überlegenheit der Verwendung der Bodenkathode in der Kathodenstrahlpolarographie, da dann nicht allein die Empfindlichkeitssteigerung ins Gewicht fällt, sondern zugleich die hohe Auflösung ausgenutzt wird, so daß z. B. ein geringer Sauerstoffgehalt oft nicht mehr stört.

[1] Talanta (London) **2**, 190—194 (1959). Brit. Cast Iron Res. Assoc., Birmingham (England). — [2] Streuli, C. A., u. W. D. Cooke: Analyt. Chemistry **25**, 1691 (1953); **26**, 963 (1954). — Rosie, D. J., u. W. D. Cooke: Analyt. Chemistry **27**, 1360 (1955); vgl. diese Z. **144**, 195 (1955); **145**, 273 (1955); **151**, 200 (1956). K. Cruse

R. Tamamushi, S. Yamamoto, A. Takahashi und N. Tanaka[1] berichten über systematische Untersuchungen über den *Einfluß von Gelatine und von Polyoxyäthylen-Laurylather (PLA) als Maximumunterdrücker auf den Diffusionsstrom bei der polarographischen Analyse anorganischer Ionen.* Aus Messungen der differentiellen Kapazität der Tropfelektrode ($t = 8{,}62$ sec, $m = 0{,}906$ mg/sec in Kaliumnitratlösung bei $-0{,}5$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) geht hervor, daß PLA in 0,1 n Kaliumnitratlösung im Potentialbereich 0 bei $-1{,}6$ V stark adsorbiert wird und daß zur Begrenzung des Diffusionsstroms im Maximum auf den regulären Diffusionsstrom in *Cu-*, *Pb-*, *Ni-* oder *Co-Lösung* (letztere drei in 0,1 m Kaliumchloridlösung) PLA-Konzentrationen von nur $4{,}1 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ m erforderlich sind. Diese mindestens notwendigen Gehalte wachsen mit der Konzentration des reduzierbaren Ions und nehmen mit der Konzentration des Leitsalzes ab. Auch der Einfluß der PLA-Zugabe auf das gesamte Polarogramm wird untersucht. Er ist größer als bei Gelatine und wirkt sich auch bei Ein-Elektron-Reaktionen (Trioxalatoferrat(III) in 0,5 m Kaliumoxalatlösung) aus, wenn Zugaben bis zu 0,02% erfolgen ($5 \cdot 10^{-6}$ m). Die Diffusionsstromkonstante wird demgegenüber bei Tl, Pb, Cd, Zn und Co in Kaliumnitratlösung bei Gehalten bis zu 10^{-3} m PLA nicht beeinflußt, während dies bei Gelatinegehalten über 0,05% der Fall ist. Der Unterschied kann nur als Viscositätseinfluß gedeutet werden, wenn eine Wechselwirkung des reduzierbaren Ions mit Gelatine unterstellt wird. PLA wird deshalb für polarographische Untersuchungen besonders empfohlen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 486—493 (1959). Tohoku Univ., Sendai (Japan). K. Cruse

Dead stop-Titrationen. J. F. W. Tertoolen[1] hat eine einfache *Anordnung zur Endpunktsbestimmung bei Dead stop-Titrationen* angegeben: Zur Beobachtung des Polarisationsstroms im Verlauf der Titration kann danach das Lichtfleckgalvanometer durch ein Mikroamperemeter ersetzt werden, wenn über Transistoren (Philips OC 71) verstärkt wird. Die Schaltung ist beschrieben.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 270 (1959) [Holländisch]. Analyt. Instituut T. N. O. (Niederlande). K. Cruse

Die Bestimmung des Einfangquerschnittes für Reaktor und thermische Neutronen und das Resonanz-Einfangintegral von Actinium-227 durch eine Aktivierungsmethode beschreibt M. J. Cabell[1]. Submikrogrammengen ^{227}Ac werden abgeschirmt mit 0,0635 cm starkem Cd oder unabgeschirmt bei hohem Neutronenfluß bestrahlt. Der Neutronenfluß wird für beide Fälle mit einem ^{59}Co-Monitor gemessen. Nach dem Bestrahlen wird das Ac durch Ionenaustauscher gereinigt und der ^{228}Ac Gehalt durch die Änderung der absoluten β-Zerfallsrate mit der Zeit bestimmt, wobei als Maß für den ^{227}Ac-Gehalt das Ansteigen der absoluten α-Zerfallsrate derselben Probe mit der Zeit dient. Das ^{227}Ac (aus neutronenbestrahltem ^{226}Ra) wird von Salzen durch mehrfaches Mitfällen an Eisen(III)-hydroxyd befreit, das Eisen durch Anionenaustausch entfernt und das Ac von den Zerfallsprodukten und von ^{226}Ra durch Kationenaustausch getrennt. Teile der salpetersauren Ac-Lösung werden auf Platinschälchen eingedampft, das α- und β-Spektrum des anfänglich reinen ^{227}Ac wird aufgenommen. 50 μl-Teile der Lösung (etwa $3 \cdot 10^{-9}$ g ^{227}Ac) werden im Reaktor bestrahlt und danach durch Kationenaustauscher und mehrmaligem Mitfällen an $Fe(OH)_3$ von den Zerfallsprodukten sowie anschließend im Anionenaustauscher vom zugesetzten Fe abgetrennt. Mit der erhaltenen konzentriert salpetersauren Lösung werden die Zählfilme hergestellt. Der Einfangquerschnitt für thermische Neutronen für ^{227}Ac ist nach dieser Arbeit, wenn 36,5 barns für den Einfangquerschnitt thermischer Neutronen von ^{59}Co zugrunde gelegt wird, mit 814 $\pm$ 13 barns größer als alle bisher bekannten Werte. Das Resonanzeinfangintegral (von 0,5 ev bis ∞) wurde von 1177 $\pm$ 19 barns relativ zu 48,6 barns für das Resonanzeinfangintegral von ^{59}Co gefunden.

[1] Canad. J. Chem. **37**, 1094—1103 (1959). Atomic Energy Canada Ltd., Chalk River, Ont. (USA). H. Haug

Die radiochemische Nachweisempfindlichkeit bei Neutronenaktivierungsanalysen und Bestrahlungen mit 10^{12} n/sec/cm^6 für 6 min bzw. 10 Std bzw. 1000 Std hat W. W. Meinke[1] nach Meßwerten auch von U. Schindewolf[2] in 3 graphischen Übersichten zusammengestellt. Der Verf. hat angenommen, daß sofort nach dem Ende der Bestrahlung im Reaktor mit einem Geiger-Müller-Zählrohr die Aktivitätsmessung ausgeführt wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 792—795 (1959). Univ. Ann. Arbor, Michigan (USA.) — [2] Angew. Chem. **70**, 181 (1958); vgl. diese Z. **166**, 124 (1959). Klaus Brodersen

Über die Erhöhung der Genauigkeit der radiochemischen Tracer-Methode berichtet D. A. Lambie[1]. Die Genauigkeit der Tracer-Methode bei Analyse der anorganischen Verbindungen beträgt etwa 2—5%. Daher wird die Methode nur noch bei der Bestimmung von Spurenbestandteilen angewandt, wo diese Genauigkeit ausreicht. Führt man jedoch ein zu bestimmendes Element durch Fällung unter Zusatz eines sehr reinen und in kaum wägbaren Mengen vorliegenden Tracers in eine spezifische wägbare Verbindung über, so kann man durch Messung der Aktivität des Filtrates einen Zuschlag zum ausgewogenen Niederschlag erhalten. Da es sich bei der Messung der Aktivität des Filtrates um sehr kleine Mengen im Verhältnis

zum Niederschlag handelt, spielt der Fehler der Aktivitätsmessung hierbei keine Rolle. Am Beispiel der Kobaltfällung als Pyrophosphat, die unter Zusatz von ^{60}Co als Träger erfolgte, wird das Verfahren demonstriert. Beleganalysen zeigen, daß die Unterwerte, die durch geringe Löslichkeit des Kobaltpyrophosphates erhalten werden, durch Messung der Aktivität des Filtrats und Zuschlag der daraus errechneten Kobaltmenge zur Auswaage, nahezu kompensiert werden. Das Verfahren eröffnet die Möglichkeit, Fällungsverfahren, die zwar selektiv aber nicht quantitativ sind, zur Bestimmung heranzuziehen.

[1] Analyst **84**, 173—176 (1959). U. K. Atomic Energy Authority, Amersham, Bucks (England). H. Zimmer

Zur radiometrischen Titration mit markierter Hexacyanoferrat(II)-maßlösung verwendet Gy. Tölgyessy[1] eine ^{59}Fe enthaltende Maßlösung, zu deren Herstellung ein Gemisch von $^{59}FeCl_3$-Lösung und inaktiver $FeCl_3$-Lösung mit Eisen reduziert und nach dem Alkalisieren mit KCN umgesetzt wurde. Sie hatte die Konzentration 0,025 m. Die Titration geschah mit der früher beschriebenen Vorrichtung[2] bzw. mit automatischer Aktivitätsmessung. Letzteres Verfahren besteht darin, daß in Zentrifugiergläser gleiche Volumina der Versuchslösung mit wechselnden Mengen der Maßlösung vermischt, mit Wasser auf gleiche Volumina ergänzt und zentrifugiert werden, nach Absetzen des Niederschlages wird von jeder Lösung 0,2 ml entnommen, auf runden Filterpapierscheiben eingesaugt, unter einer Infrarotlampe getrocknet und in den Ausschnitt der rotierenden probewechselnden Scheibe gelegt, in den die Aktivität automatisch gemessen wird. — *Zink* wird in Ammoniumsulfat enthaltender schwefelsaurer Lösung bei 40—50° C titriert. Da der Niederschlag im Äquivalenzpunkt langsam ausscheidet und neben $Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ auch $Zn_2[Fe(CN)_6]$ enthalten kann, wird der Endpunkt empirisch aus der Titrationskurve bestimmt. Es kann in dieser Weise *Zink in Legierungen* bestimmt werden, wenn Eisen mit Oxalsäure oder Natriumpyrophosphat komplex gebunden wird. In *Fetten* und *Salben* wird Zink nach Veraschen der organischen Substanz bestimmt. — *Silber* wird in neutraler oder schwach alkalischer Lösung titriert. — Die Bestimmung von *Blei* wird in saurer Lösung bei Raumtemperatur oder darüber ausgeführt. *Sulfat* kann indirekt in 30%iger alkoholischer Lösung nach Fällen des Sulfats mit bekannter überschüssiger Bleilösung und Bestimmung des verbliebenen Bleis geschehen. Ebenso können schwerlösliche Bleisalze bildende Anionen, wie *Carbonat*, *Sulfid*, *Chromat*, *Oxalat*, *Fluorid* und *Jodat* bestimmt werden. Bei der Bestimmung von *Blei und Zink nebeneinander* wird aus einem Lösungsanteil die gemeinsame Menge von Zink und Blei gemessen, aus einem zweiten Lösungsanteil Blei mit Schwefelsäure gefällt und die Zinkmenge titriert. — *Kupfer* wird in ammoniakalischer Lösung, welche Ammoniumoxalat und Glycerin enthält, titriert. Die Störung dieser Bestimmung durch Arsen(III) kann durch dessen Oxydation zu Arsen(V) beseitigt werden. Die Genauigkeit der Titrationen entspricht der der üblichen Methoden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 149—152 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. Bratislava (ČSR). — [2] Tölgyessy, Gy., u. P. Schiller: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 269 (1957); vgl. diese Z. **164**, 255 (1958). J. Plank

Zur Erfassung der absoluten Zerfallswerte von β-Strahlern, die gleichzeitig γ-Strahlen aussenden, verwenden R. Gunnink, L. J. Colby jr. und J. W. Cobble[1] einen 4-π-Zähler in Verbindung mit der β-γ-Koinzidenzmessung. Zeigt das Zerfallsschema eines Atomkerns einen β-Zerfall mit folgendem γ-Zerfall, so genügt eine γ-β-Koinzidenzmessung, weil keine Winkelverteilung zwischen β- und γ-Strahl existiert. Tritt im Zerfallschema des Kerns jedoch noch ein zusätzlicher β-Strahl

auf, so muß die Koinzidenzmessung in Verbindung mit einem 4-π-Zähler vorgenommen werden, wenn eine absolute β-Aktivitätsmessung erreicht werden soll. Die Verff. beschreiben im Original die verwendeten Apparaturen und zeigen, daß bei geringer β-Maximalenergie z. B. 0,3 MeV Zählverluste bis zu 10% auftreten, während bei höherer Energie der β-Strahlung (1 MeV) nur noch 3% bzw. bei 1,5 MeV nur noch 0,8% nicht erfaßt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 796—798 (1959). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Zur Eichung großer Natriumjodidkristalle für die γ-Strahlenmessung verwenden L. J. COLBY jr. und J. W. COBBLE[1] die 4-π-β-γ-Koinzidenzmethode[2]. Die mit Thallium wie üblich aktivierten Kristalle sind etwa 12,5 cm hoch, von 12,5 cm ⌀ und besitzen ein Bohrloch von 1,6 cm ⌀ und 6,35 cm Tiefe. Die Erfassung der γ-Strahlung liegt bei 0,2 MeV γ-Strahlenenergie bei 95% und sinkt bis 1,33 MeV ab bis auf 35%. Die Genauigkeit der Messungen liegt bei $\pm$ 3%. Die Messungen wurden mit einem Multikanalanalysator (100 Kanäle) ausgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 798—799 (1959). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA). — [2] CAMPION, P. J.: Atom. Energ. Canada Ltd., Res. Rept. CRP-**746** (1958). — GUNNINK, R., L. J. COLBY jr. u. J. W. COBBLE: Analyt. Chemistry **31**, 796 (1959); vgl. das vorstehende Referat.
KLAUS BRODERSEN

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von γ-strahlenden Isotopen in Gemischen mit anderen γ-Strahlern beschreibt W. LEE[1]. Der Verf. verwendet den 256-Kanal-Impulshöhenanalysator vom Argonne-Typ, der im Original beschrieben wird. Man nimmt zunächst die Energieverteilung der von der Probe ausgesandten γ-Strahlung solange auf, bis die Kanäle, die den Photopeak des in der Mischung am meisten vorhandenen γ-Strahlers enthalten, zu etwa $^3/_4$ gefüllt sind. Man schaltet nach bekannter Zählzeit für die Probe auf das komplementäre Spektrum um (Maxima werden dabei zu Minima usw.) und bestimmt nun die Zeit, die benötigt wird, um ein für einen bestimmten γ-Strahler charakteristisches Minimum (Photopeak) mit Hilfe einer Vergleichsprobe bekannten Gehaltes an dem betreffenden Isotop zum Verschwinden zu bringen. Aus der bekannten Zerfallsprobe des betreffenden Isotopes läßt sich dann mit Hilfe der Zählzeiten für Probe und Vergleichsstandard auch von ungeübtem Personal der Gehalt an dem betreffenden γ-Strahler berechnen. Die Methode eignet sich zur Analyse von bis zu 4 γ-Strahlern im Gemisch. Voraussetzung ist, daß die Photopeaks (Energien der γ-Strahlung) der zu trennenden Isotope genügend weit auseinander liegen. Der Verf. beschreibt im Original Analysen folgender Gemische: $^{113}Sn/^{137}Cs/^{54}Mn/^{60}Co$; $^{144}Ce/^{133}Cs/^{60}Co$.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 800—806 (1959). U.S.Naval Rad. Def. Lab., San Francisco, Calif. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Eine vergleichende Untersuchung der Raumverteilung von Elementen im Gleichstrom- und Impulsbogen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen haben JU. I. BELJAEV, E. E. VAJNŠTEJN und V. V. KOROLEV[1] durchgeführt. Es wird festgestellt, daß alle Elemente, außer den Alkalien, im Impulsbogen gleichmäßiger im Plasma verteilt sind und daß es vorteilhaft ist, die zu untersuchenden Substanzen geschmolzen periodisch in das Plasma zu „injizieren". Die beste Verteilung wird in der Mitte des Elektrodenabstandes gefunden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 147—151 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky-Inst. Geochem. anal. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
O. GAUTSCH

Zur Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14-Präparaten verwendet D. Steinberg[1] an Stelle der von ihm früher beschriebenen Methode[2] mit Einbettung in Kunststoffe eine neue Methode. Als Scintillator, dient höchstgereinigtes *Anthracen*, (Dist. Prod. Ind., Rochester, N.Y., USA.), welches 3mal wirksamer ist als „chemisch reines" Anthracen. Es wird 1 g Anthracen in einem 5-dram-Zählfläschchen (T. C. Wheaton Co., Milville, N.J., USA.) mit 3 ml der Kohlenstoff-14 enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt, alles gut durchgerührt und nach 1 Std Absetzen lassen zum Zähler gebracht. Zwischen 0° und 25° C tritt keine Änderung der Impulsrate ein; gefrieren lassen aber verändert die Zählrate. Werden weniger als 3 ml der aktiven Lösung eingefüllt, so wird bei gleicher spezifischer Aktivität der Lösung mehr zur Zählung erfaßt. Die Kohlenstoff-14-Verbindungen lassen sich anschließend durch Waschen wieder von Anthracen entfernen. Der Verf. hat gute Erfahrungen mit seiner neuen Methode bei indicierten *Proteinen, Zuckern, Aminosäuren* oder *Soda* in wäßrigen Lösungen gesammelt.

[1] Nature (London) **183**, 1253—1254 (1959). Nat. Inst. Health, Bethesda (Maryland). — [2] Nature (London) **182**, 740 (1958). Klaus Brodersen

Qualitative Analyse Die *Untersuchungen über die unlöslichen Substanzen bei qualitativen Analysen*[1] haben I. K. Taimni und I. S. Ahuja[2] fortgesetzt und dabei gefunden, daß die *Antimonate von Be, Mg, Zn, Cd, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ca, Sr, Ba, Al, Th, Zr und U* nach 2 Std langem Erhitzen auf 900° C praktisch unlöslich in konz. Säuren sind. Auch die *Arsenate* von Zr, Ti, Cr und Sn werden nach dieser Behandlung säureunlöslich. Die *Stannate* bleiben dagegen sämtlich in Säure löslich. Weitere Untersuchungen von I. K. Taimni und I. S. Ahuja[1] haben ergeben, daß die *Wolframate von Ni, Co, Cr, Zr, Zn und Cu* sowie die *Tellurate und Vanadate von Cr und Zr* nach 2 Std langem Erhitzen auf 800° C säureunlöslich sind.

[1] Taimni, I. K., u. G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 4 (1956); vgl. diese Z. **154**, 42, 43 (1957). — Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 316 (1959); vgl. diese Z. **168**, 124 (1959). — Taimni, I. K., u. I. S. Ahuja: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 492 (1959); vgl. diese Z. **169**, 38 (1959). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 119—121 (1959). Univ. Allahabad (Indien). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 3—5 (1959). Univ. Allahabad (Indien). Klaus Brodersen

Die qualitative Analyse von Anionen mit Hilfe von Zinknitrat oder -acetat und Cadmiumnitrat[1] haben I. K. Taimni und M. Lal[2] in bezug auf die Vollständigkeit der Ausfällung der Anionen untersucht. Die Verff. berichten, daß Arsenat, Tellurat, Tellurit, Wolframat, Antimonat, Antimonit, Perjodat, Stannat, Selenit und Phosphit quantitativ ($\pm$ 0,4%) von Zinkacetat gefällt werden, während Molybdat nur zu 40%, Chromat zu 20% und Arsenit nur zu 90% gefällt werden. Mit Cadmiumnitrat lassen sich Jodat zu 50% und Chromat zu 20% abscheiden; Selenat wird quantitativ ausgefällt.

[1] Taimni, I. K., u. M. Lal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 367, 372 (1957); vgl. diese Z. **162**, 375 (1958). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 1—3 (1959). Univ. Allahabad (Indien). Klaus Brodersen

Die Ringofenmethode von H. Weisz[1] hat H. Ballczo[2] durch Anwendung eines *Ringofens aus Glas*[3] verbessern können. An Stelle des Metallofens verwendet der Verf. einen Hohlkörper aus Glas, der innen von unten kommend mit dem Dampf einer Heizflüssigkeit bespült wird. Der Dampf verläßt den gläsernen Ringofen, um in einem Rückflußkühler kondensiert zu werden. Der Innendurchmesser des Glasringofens beträgt 22 mm. Zur Einstellung einer Temperatur von 105—110° C

an der Ofenaußenfläche verwendet der Verf. Tetrachloräthylen (KP 121° C). Das mikrochemische Arbeiten mit dem Ringofen wird durch die Verbesserungen sehr erleichtert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140; vgl. diese Z. **145**, 32 (1955). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 314—317. Univ. Wien (Österreich). — [3] Hersteller: Fa. Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3. KLAUS BRODERSEN

Bei der Erörterung und zur Erklärung von Oxydations-Reduktions-Reaktionen vertritt F. R. DUKE[1] die Hypothese, daß solchen Reaktionen gewöhnlich eine verallgemeinerte Säure-Base-Reaktion vorausgeht oder gleichzeitig mit abläuft. Die Reaktionen sind in verschiedene Gruppen unterteilt (Kation-Anion, Anion-Anion und Kation-Kation), zum Teil etwas ausführlicher beschrieben und mit Literaturangaben belegt (29 Zitate). Einige Ausnahmen werden ebenfalls mitgeteilt. Diese Hypothese gibt unter Umständen eine Möglichkeit zur Entscheidung darüber, welcher Katalysator für eine vorgegebene Reaktion brauchbar ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 527—529 (1959). Inst. Atomic Res., Iowa State College, Ames, Iowa (USA). E. BANKMANN

Bestimmung von Metallen als Sulfide. *Die quantitative Trennung des Molybdäns und Tellurs von Barium* über die Thiosalze untersucht M. N. SRIVASTAVA[1] anschließend an frühere Arbeiten[2]. Die Lösung von *Molybdän und Barium* wird unter Schütteln langsam mit einem großen Überschuß an 2 n Natriumsulfidlösung versetzt und mit 2 n Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Molybdänsulfid wird in Glasfiltertiegel Nr. 4 filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, 15 min trocken gesaugt, 1 Std im Vakuumexsiccator aufbewahrt und dann als $MoS_3 \cdot 2H_2O$ zur Auswaage gebracht. Barium wird aus dem Filtrat als $BaSO_4$ gefällt. — Die Trennung des *Tellurs vom Barium* wird ebenso durchgeführt, nur wird der Niederschlag von TeS_2 1 Std bei 100—105° C getrocknet.

Über die Trennung des Arsens, Antimons, Tellurs und Quecksilbers von Zirkonium über die Thiosalze berichtet M. N. SRIVASTAVA[1] in einer weiteren Mitteilung. Die Lösung mit Zirkonium und einem der anderen Metalle wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, erst mit Tartrat und dann mit Natriumsulfid versetzt und schließlich mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Sulfid wird als solches gewogen. Aus dem Filtrat wird Zirkonium mit Kupferron gefällt und als ZrO_2 bestimmt. — Für die Trennungen Se-Zr und Sn-Zr ließ sich das Verfahren nicht anwenden. — *Arbeitsvorschriften. As-Zr.* Man versetzt die Probelösung mit Natronlauge und Natriumtartrat, gibt einen großen Überschuß an 2 n Natriumsulfidlösung hinzu, säuert mit so viel konz. Salzsäure an, daß die Mischung etwa 6 n daran ist und erhitzt zum Sieden. Nach dem Abkühlen filtriert man durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht mit 1 n Salzsäure, Wasser und Alkohol, trocknet 1 Std bei 100—110° C und wägt als As_2S_5. Im Filtrat verkocht man den Schwefelwasserstoff, gibt so viel Schwefelsäure dazu, daß die Konzentration daran etwa 10% beträgt, fällt mit Kupferron und verglüht zu ZrO_2. — Bei den Trennungen *Sb-Zr*, *Te-Zr* und *Hg-Zr* wird nur mit so viel 3 n Salzsäure angesäuert, daß die Konzentration daran bei 1—1,2 n liegt. Antimon wird als Sb_2S_3, Tellur als TeS_2 und Quecksilber als HgS zur Auswaage gebracht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 514—515 (1959). Univ. Sagar (Indien). — [2] TAIMNI, I. K., u. M. N. SRIVASTAVA: Anal. chim Acta. (Amsterdam) **15**, 517 (1956); vgl. diese Z. **157**, 367 (1957). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 516—519 (1959). G. DENK

Über die Grundlagen der Endpunktsbestimmung bei chelatometrischen Titrationen mit Metallindicatoren werden von Ch. N. Reilley und R. W. Schmid[1] Betrachtungen angestellt. Im Gegensatz zu den Säure-Basen-Indicatoren wird die Schärfe des Endpunktes von vielen Faktoren beeinflußt, z. B. durch den p_H-Wert, durch die Konzentration des Indicators, durch Pufferlösungen, durch Niederschläge, durch das Titriermittel und durch Maskierungsmittel. Andere Metallionen können eine Sensibilisierung bewirken. Eine Anzahl p_M-p_H-Diagramme von gebräuchlichen Indicatoren (Erio T, Erio R, Zincon, PAN) werden mitgeteilt. Die Zusammensetzung der Verbindungen zwischen Metall und Indicator kann auch anderen Formeln als der einfachsten MIn entsprechen. Ebenso existieren zwischen dem Metall und dem Chelat je nach dem p_H-Wert verschiedene Verbindungen, z. B. MH_2Y, MHY, MY, MYOH, $MY(OH)_2$. Die genaue Kenntnis dieser Verhältnisse ermöglicht auch die Titration von zwei Metallen nebeneinander.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 887—897 (1959). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
G. Denk

Die Anwendbarkeit von Kakothelin als Indicator in der Stannometrie untersuchten P. Szarvas und J. Lantos[1]. Sie stellten fest, daß das Auftreten der violetten Umschlagsfarbe in 50 ml Lösung schon durch 20 μg Zinn(II) erfolgt und die Reversibilität wie auch die Beständigkeit des violetten Reduktionsproduktes den Ansprüchen genügen. Als Indicatorlösung dient eine gesätt. wäßrige Lösung, es werden davon 5—10 Tr. in konz. Lösungen 1—2 ml verwendet. Den Farbumschlag nach Violett ruft 1 Tr. 0,1 n Zinn(II)-chlorid-Maßlösung hervor, dieser Tropfen — als Überschuß — wird abgerechnet. Um die Luft auszuschließen, werden einige Marmorstückchen zur salzsauren Lösung gegeben. *Eisen(III)-ionen* enthaltende Lösungen werden bei 70° C titriert. *Dichromatlösungen* sollen, um die Entwicklung von Chlor zu vermeiden, weniger als 150 mg enthalten und die Titration wird bei Raumtemperatur ausgeführt. Bei der Bestimmung von *Vanadat* wird bis zur grau- bzw. blauvioletten Übergangsfarbe titriert. *Eisen(III)- und Dichromationen* können folgendermaßen nebeneinander bestimmt werden: Wenn man in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Diphenylamin auf Grün titriert, ergibt sich die Dichromatmenge und darauf folgend kann nach Zugabe von Kakothelin bei 70° C die Eisen(III)-menge ermittelt werden. Es stören hierbei Nickel, Kobalt und Titan(IV) nicht, daher kann diese Methode prinzipiell zur *Analyse von Chromstahl* benützt werden. Ganz ähnlich können *Eisen(III)- und Vanadium(V)* nebeneinander bestimmt werden. Kakothelin eignet sich auch zur Bestimmung von *Hexacyanoferrat(III)*, *Cer(IV)*, *Jodat und Jodid*, nur soll die Zugabe des Indicators möglichst kurz vor dem voraussichtlichen Endpunkt erfolgen.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 145—138 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Univ. Debrecen (Ungarn). J. Plank

Bei der Reaktion von Metallen mit Metallfluorescenzindicatoren können nach Untersuchungen, die D. H. Wilkins[1] an 16 solchen Indicatoren durchgeführt hat, 2 verschiedene Arten von Metall-Indicatorkomplexen entstehen. Bei der einen Gruppe, den Normalkomplexen, wird durch das Metallion die Fluorescenz gelöscht. Hierher gehört z. B. die Reaktion von Kupferionen mit Calcein W. In der freien fluorescierenden Form hat der Indicator die Formel $H_nI^{(6-n)-}$, mit Cu-Ionen geht er in die nichtfluorescierende Form I^{6-} über. Mn, Ni, Co und Pd verhalten sich ebenso. — Die andere Art wird als „inverser Indicatorkomplex" bezeichnet. Bei hohen p_H-Werten liegt Calcein W als nichtfluorescierendes I^{6-}-Anion vor. Bei Gegenwart von Ca, Sr, Ba, Hg, Zn, Pb und anderen Metallen tritt Fluorescenz auf;

es bildet sich also mit diesen Metallen die Verbindung $H_nI^{(6-n)-}$, bzw. das Salz $CaH_nI^{(4-n)-}$. Die Ursache für dieses Verhalten wird in 2 geometrisch verschiedenen Formen des Indicators vermutet.

[1] Talanta (London) **2**, 277—278 (1959). General Electric Comp., Schenectady, New York (USA). G. Denk

Über die Anwendung von Nitronchlorid als Extraktionsindicator bei der Titration von Säuren in gefärbten Lösungen berichtet A. S. Babenko[1]. Die wasserlöslichen Nitronsalze bilden bei geringem Überschuß von Alkalien die im Wasser unlösliche Base, die sich mit Chloroform unter Gelbfärbung extrahieren läßt. Bei Zugabe von Säuren geht das wiedergebildete Nitronsalz in die Wasserlösung über, wobei die Chloroformphase wieder farblos wird. Das mit einer Pufferlösung bestimmte Umschlagsintervall befindet sich im p_H-Bereich 6,59—8,12. Die Ergebnisse der Titration von Salz-, Schwefel- und Weinsäure (Essigsäure bedarf einer Korrektion) gegen 3—5 Tr. der Nitronchloridlösung und mit 3 ml Chloroform in 10 ml der sauren Lösung (in der Nähe des Endpunktes nach jeder Zugabe von Alkalien gründlich schütteln) stimmen mit den bei Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein erhaltenen Ergebnissen überein. Die *Bestimmung der freien Säure in konzentrierten Lösungen von Chrom-, Kobalt- und Nickelsalzen, im Rotwein und einer Methylenblaulösung* wurde erfolgreich durchgeführt. Sie gelingt in allen Fällen, wo der Beginn der Hydrolyse der Kationen bei einem höheren p_H-Wert liegt als der Umschlagspunkt des Indicators. — *Darstellung von Nitronchlorid.* 2—3 g Nitron (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) werden im kleinen Überschuß von 3%iger Essigsäure gelöst und auf 100—150 ml mit Wasser verdünnt. Man fällt dann durch Zugabe von 20%iger Kaliumjodidlösung bei gründlichem Vermischen das Nitronjodid, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit gekühltem Wasser (0—2° C), bis Kalium im Filtrat nicht mehr nachzuweisen ist. Das Nitronjodid wird dann mit einer Silberchloridsuspension 10—15 min im Wasserbad erhitzt, wobei das Chloridion gegen das Jodion ausgetauscht wird. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand 2—3mal mit heißem Wasser gewaschen. Die gesättigte Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem blauen Gel. Die gesättigte Wasserlösung vom so bereiteten Nitronchlorid wird als Indicator angewandt.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 653—655 (1959) [Russisch]. Staatl. Univ. Černovic (UdSSR). Damjana Vukanović

Die Rationalisierung in der chemischen Analyse behandelt Ch. M. Dozinel[1], der über das gleiche Thema bereits eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht hat. Er zeigt an Beispielen, wie sehr die Analysenergebnisse verschiedener namhafter Laboratorien bei Anwendung der üblichen Methoden selbst in einfachen Fällen (Titration von 0,1 n Salzsäure) voneinander abweichen. Zweck der Rationalisierung sollte es sein, bei den Analysen Resultate zu erhalten, die mit den wahren Werten möglichst gut übereinstimmen und dabei tunlichst geringe Streuungen aufweisen. Die Analysenmethoden sollten möglichst einfach durchzuführen, vielseitig anwendbar sein und wenig Zeit, Material, Reagentien, motorische Energie und Handarbeit benötigen. Die Rationalisierung beschränkt sich im übrigen nicht auf das Analysenverfahren, sondern soll die gesamte Anlage und Einrichtung des Laboratoriums mit einbeziehen. Die Durchführung der Rationalisierung, bei der unter Umständen viele psychologische Widerstände zu überwinden sind, sollte erfahrenen beratenden Chemikern übertragen werden.

[1] Chim. analytique (Paris) **41**, 240—246 (1959). Brüssel (Belgien).
A. Kurtenacker

Über die thermische Beständigkeit analytischer Substanzen und über ihr IR-Spektrum berichtet Cl. Duval[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. Die wichtigsten Ergebnisse sind nachfolgend kurz aufgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt 300° C/Std. — $Ba(JO_3)_2 \cdot H_2O$ verliert zwischen 43° und 320° C Wasser und zersetzt sich ab 476° C nach der Gleichung $5\,Ba(JO_3)_2 = Ba_5(JO_6)_2 + 9\,O_2 + 4\,J_2$. Zwischen 666° und 960° C bleibt das Gewicht des Rückstandes konstant. — Verschiedene Präparate von *Saccharose* bleiben bis 231° C konstant und zersetzen sich dann langsam unter Gasentwicklung. — *Natriumtartratdihydrat* gibt ab 57° C Wasser ab, schmilzt anschließend im Kristallwasser, bleibt zwischen 154 und 255° C konstant und erleidet dann völlige Zersetzung zu Na_2CO_3, welches ab 700° C vorliegt und sich ab 875° C zersetzt. — $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ gibt erst zwischen 100° und 168° C sein Wasser ab, zeigt bis 500° C Gewichtskonstanz und zerfällt dann unter CO-Entwicklung in K_2CO_3, welches bis 914° C konstant bleibt. — *Kupferacetatmonohydrat* verliert zwischen 107° und 167° C Wasser und zersetzt sich dann gleich weiter, bis es schließlich über Zwischenprodukte in CuO übergeht. — Aus $CdCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$ entweicht zwischen 35° und 210° C Wasser; bis 600° C zeigt der Rückstand Gewichtskonstanz und geht dann in CdO über, welches langsam sublimiert. — $(NH_4)_2SO_4$ sublimiert ab 266° C unter Zersetzung. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ verliert ab 38° C Wasser und zersetzt sich ab 120° C. Zwischen 311° und 1000° C liegt Fe_3O_4 vor. — $(NH_4)_2S_2O_8$ geht bei 235° C in $(NH_4)_2SO_4$ über. — Tl_2CO_3 spaltet bei 372° C Kohlendioxyd ab und oxydiert sich, wobei die Doppelverbindung $Tl_2CO_3 \cdot Tl_2O_3$ auftritt. Zwischen 418° und 615° C herrscht Gewichtskonstanz, anschließend bildet sich Tl_2O, welches zum Teil sublimiert. — *Uranylacetatdihydrat* entwässert zwischen 100° und 159° C und ist dann bis 247° C beständig; ab 412° C liegt U_3O_8, vermischt mit etwas UO_2 vor. — *Kaliumcarbonathydrat* verliert bis 158° C kontinuierlich Wasser und ist dann bis 875° C beständig. — Im IR-Spektrum wurden zwischen 6 und 15 μ (NaCl-Optik) folgende Linien gemessen (in cm^{-1}): $Ba(JO_3)_2 \cdot H_2O$: 728, 784, 801, 811. *Saccharose:* 849, 865, 907, 919, 939, 988, 1001, 1039, 1050, 1069, 1104, 1121, 1158, 1204, 1233, 1273, 1318, 1347. *Natriumtartratdihydrat:* 770, 804, 849, 885. 919, 990, 1064, 1110, 1203, 1239, 1273, 1337, 1408, 1603. $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$: 772, 1308, 1587. *Kupferacetatmonohydrat:* 1031, 1050, 1600. $CdCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$ absorbiert im gemessenen Bereich nicht. $(NH_4)_2SO_4$: 1050, 1099, 1387. *Eisennitrathydrat:* 837, 1040, 1327. $(NH_4)_2S_2O_8$: 859, 1050, 1183, 1407. Tl_2CO_3: 844, 1033, 1059, 1327. *Uranylacetatdihydrat:* 937, 944, 971, 1028, 1059, 1375, 1475. *Kaliumcarbonathydrat:* 846, 881, 1022, 1059, 1151, 1604.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 263—267 (1959). Lab. Rech. micro-analytiques, Paris (Frankreich). — [2] Duval, Cl., C. Wadier u. Y. Servigne: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 20 (1959); vgl. diese Z. **171**, 200 (1959). G. Denk

Über die Reinheit und homogene Zusammensetzung von Ammoniumeisen(II)-sulfat, welches als Reduktionsmittel besonders für Dichromat sehr geeignet ist, führten H. J. Keily, A. Eldridge und J. O. Hibbits[1] Untersuchungen durch. Eine Lösung von 1,4 g $K_2Cr_2O_7$ in 300 ml Wasser wird mit 30 ml Schwefelsäure (1:1) und 6 ml Salpetersäure (1:1) angesäuert und bei Zimmertemperatur unter Rühren mit so viel Mohrschem Salz versetzt, daß ein Überschuß von etwa 0,1 Milläquivalent davon vorliegt. Wenn alles gelöst ist, wird mit einer 0,02 n Kaliumdichromatlösung unter amperometrischer Endpunktsanzeige zurücktitriert. Bei einer angelegten Spannung von 1 Volt wird ein Strom von etwa 30 μ-Amp. gemessen, der am Äquivalenzpunkt verschwindet. — Der Inhalt einer Flasche mit Mohrschem Salz wurde, ohne zu mischen, in 4 Portionen geteilt und in jeder der Gehalt an Fe^{II} bestimmt. Er betrug in 4 Versuchsreihen zu je 3 Bestimmungen zwischen 99,88 und

99,85% des theoretischen Wertes. Zwei weitere Flaschen verschiedener Herkunft zeigten das gleiche Ergebnis. Nach 10 Monaten war der Reduktionswert nur um 0,05% zurückgegangen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 6—9 (1959). General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA). G. Denk

Die analytische Anwendung von Hydroxyacyltetralinoximen beschreiben T. Momose und Y. Masuda[1]. Diese Verbindungsklasse gibt mit Kupfer(II)- und Nickel(II)-ionen gelbe bzw. hellgrüne Niederschläge. Die Empfindlichkeit beträgt 5 μg Cu^{2+} oder Ni^{2+}/ml. Die Absorptionsmaxima der Oxime, ihrer Cu^{2+}- und Ni^{2+}-Komplexe liegen unabhängig von der Seitenkettenlänge bei 311, 340 bzw. 380 mμ. Die Komplexverbindung von Cu^{2+} mit *2-Butyryloxim-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol* eignet sich zur photometrischen Kupferbestimmung, da bei 340 mμ das Lambert-Beersche Gesetz im Bereich von 10—100 μg Cu/ml erfüllt ist. Die Verbindungen werden durch Umsatz von 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol mit Säurechloriden zu den entsprechenden Estern dargestellt und durch anschließende Friessche Umlagerung wird in 2-Stellung die Acylgruppe erhalten. Im Original sind die Schmelz- und Siedepunkte mehrerer dargestellter Verbindungen sowie deren Kupfersalze tabellarisch zusammengestellt.

[1] Jap. Analyst **8**, 153—157 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref) Med. Fac., Kyushu Univ. (Japan). H. Zimmer

Die Verwendung leicht schmelzender Stoffgemische zur Extraktion von Ionen aus schwach bis stark sauren Lösungen beschreiben V. I. Kuznecov und I. V. Serjakova[1] in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[2]. Für Extraktionen im Bereich von p_H 1,8—3,7 eignen sich α-Naphthylamin sowie Gemische von Dimethylanilin oder o-Chloranilin mit 25% Paraffin. Für stärker saure Lösungen (0,1—18 n) empfehlen Verff. die Extraktion mit sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln unter Zusatz von 25% Paraffin. Die für Eisen und Cadmium mit diesen Extrahentien ermittelten Verteilungskoeffizienten betragen bis zu 170 für Cd und 5000 für Fe.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 161—166 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Kuznecov, V. I., u. I. V. Serjakova: Zavodskaja Laborat. **23**, 1176 (1957); vgl. diese Z. **167**, 203 (1959). H. Wunderlich

Schwefelwasserstoff wurde, wie F. Szabadváry[1] berichtet, schon im Jahre 1685 von Robert Boyle dargestellt und bei Wasseranalysen zum Nachweis von Quecksilber, Zinn, Blei und Kupfer verwendet.

[1] Talanta (London) **2**, 156—157 (1959). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). Klaus Brodersen

Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser. R. Belcher und J. P. G. Farr[1] zeigen, daß das in einem H_2S-Generator aus Schwefeleisen und Salzsäure (1:1) entwickelte Gas (das im wesentlichen aus H_2S und Wasserstoff besteht) einen sehr stark wechselnden H_2S-Gehalt besitzt. Er ist besonders niedrig (etwa 14% H_2S), wenn die Entwicklung über Nacht eingestellt war. Je rascher das Gas entwickelt wird, desto höher steigt der H_2S-Gehalt (bis zu etwa 90%). Bei der normalen unterbrochenen Benutzung des Generators kommt man aber kaum auf 80 Vol-% H_2S. Das erzeugte gesätt. Schwefelwasserstoffwasser ist deshalb kaum stärker als 0,05 m, während man den Berechnungen in Zusammenhang mit der Fällung der Metallsulfide meist eine Konzentration von 0,1 m zugrunde legt. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse werden weitere Versuche in Aussicht gestellt.

[1] Talanta (London) **2**, 95—97 (1959). Univ. Birmingham (England). A. Kurtenacker

Zur Gehaltsermittlung einer Natriumtetraphenyloboratlösung setzen B. R. Sant und A. K. Mukherji[1] mit einem Überschuß an Thallium(I)-nitrat um, und titrieren mit Kaliumjodatlösung zurück. — *Ausführung.* Man fällt einen aliquoten Teil der Probelösung mit einem Überschuß eingestellter Thallium(I)-nitratlösung, filtriert nach 4—6 Std durch ein Whatman-Filter Nr. 42, wäscht 8—10mal mit etwa 10 ml Wasser und titriert in 3—4 n salzsaurer Lösung mit Standard-Kaliumjodatlösung (das Kaliumjodat wird vor der Einwaage 2—3 Std bei 160—180° C getrocknet) auf den Jodmonochloridendpunkt mit Chloroform als Indicator. 1 ml 1 m KJO_3-Lösung entspricht 0,68447 g $Na[B(C_6H_5)_4]$.

[1] Talanta (London) **2**, 154—155 (1959). Coates Chem. Labs., State Univ., Baton Rouge, La. (USA). Klaus Brodersen

Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) läßt sich nach W. S. Knight und R. A. Osteryoung[1] amperometrisch sowie potentiometrisch (bei konstantem Strom) an der rotierenden Platinelektrode mit Cu^{II}-Nitrat auch in saurer Lösung titrieren, wenn diese gepuffert ist. Gearbeitet wird in 0,2 m Acetatpufferlösung von p_H 5,0, es wird 15 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und die vor Gebrauch mit Salpetersäure gereinigte und gegen die Kalomelelektrode kurzgeschlossene Platinelektrode auf das Potential —0,45 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode eingestellt. Auch während der Titration wird mit Stickstoff begast. Potentiometriert wird mit 1—2 μA in der gleichen Anordnung mit Versorgung durch eine 1,5 V-Batterie. Der Endpunkt ist dann leicht an dem etwa 0,3 V großen Potentialsprung erkennbar. Amperometrisch werden $7 \cdot 10^{-3}$—$7 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen ($1—10^{-3}$ μval) auf 0,2 bis 0,7%, potentiometrisch $7 \cdot 10^{-3}$—$3{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen (0,1—0,05 mval) auf 0,1—0,4% genau erfaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 481—485 (1959). Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y. (USA). K. Cruse

Die Verwendung von ÄDTA in der chemischen Phasenanalyse beschreiben an einigen Beispielen N. A. Filippova und V. A. Koroteleva[1]. Die Analysengänge sind schematisch wiedergegeben. — *a) Gemisch aus Cu, Cu_2O, CuO + wasserlösliche Cu-Salze.* Die Probe wird 3 min unter N_2 mit einer 2%igen ÄDTA-Lösung geschüttelt, abgesaugt und je 2mal mit 1%iger ÄDTA-Lösung undWasser gewaschen. Das Filtrat enthält die Cu-Salze. Der Rückstand wird unter N_2 3mal je 3 min mit 15%iger NH_4Cl-Lösung geschüttelt, abgesaugt und je 2mal mit 5%iger NH_4Cl-Lösung bzw. Wasser gewaschen. Filtrat: Cu_2O. Der Rückstand wird unter N_2 mit einer 2%igen Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure behandelt, abgesaugt und je 3mal mit Salzsäure (1:3) bzw. Wasser gewaschen. Im Filtrat: CuO. Der Rückstand besteht aus metallischem Kupfer. — *b) Gemisch aus $SnCl_4$, SnO_2, Sn, SnS_2, Silicat.* Die Probe wird mit 50 ml 1%iger ÄDTA-Lösung bei p_H 8,5 15 min geschüttelt und filtriert. Im Filtrat: $SnCl_4$. Der Rückstand wird auf der Schüttelmaschine 30 min mit 50 ml 5%iger Kupfer(II)-chloridlösung unter Zusatz von 1,7% Weinsäure geschüttelt. Im Filtrat: metallisches Zinn. Der Rückstand wird 30 min mit 50 ml konz. Salzsäure gekocht. Filtrat: SnO_2, SnS_2, Silicat. Rückstand: Kassiterit. — *c) Gemenge von ZnO, PbO, PbS, ZnS, Pb und Zn.* Die Probe wird 15 min mit 50 ml eines Gemisches (50:2) von 8%iger ÄDTA-Lösung und 5%iger Inhibitorlösung (Na- oder Ni-Dibutylnaphthalinsulfonat) gekocht Im Filtrat: ZnO, PbO. Der Rückstand wird 20 min mit 50 ml 5%iger Kupfer(II)-nitratlösung geschüttelt. Filtrat: metallisches Blei und Zink. Rückstand: PbS und ZnS. — *d) Calciumcarbid, -sulfid und -oxyd.* Die Einwaage wird so bemessen, daß sie 2—30 mg Calciumcarbid enthält. Falls der Calciumsulfidgehalt dann weniger als 2 mg beträgt, muß für dessen Bestimmung eine zweite größere Einwaage

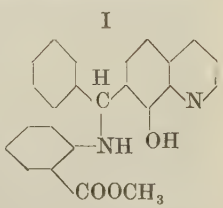
genommen werden. Die Einwaage wird in einen trockenen Kolben gegeben, durch dessen Stopfen das Rohr eines Tropftrichters ragt, der mit 50 ml 2%iger ÄDTA-Lösung gefüllt ist. Nach Öffnen des Trichterhahnes wird mit Hilfe einer Pumpe, die am letzten Absorptionsgefäß angeschlossen ist, die ÄDTA-Lösung tropfenweise in den Kolben *1* gesaugt. Die entwickelten Gase passieren einen weiteren Kolben, in dem sich 75 ml einer Lösung von 5 g Cadmiumacetat und 20 g Zinkacetat in 1000 ml Essigsäure (1:3) befinden, um den Schwefelwasserstoff zu binden. Zur Absorption des entwickelten Acetylens werden die anschließenden drei Gaswaschflaschen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer(I)-chlorid (80, 80 und 50 ml) gefüllt. (1,6 g $CuCl_2$ werden in 20 ml Wasser gelöst und mit 10 ml Ammoniak versetzt. Dazu gibt man 6 g Hydroxylaminhydrochlorid, gelöst in 30 ml Wasser, und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Diese Lösung ist täglich frisch zuzubereiten.) Die Gasgeschwindigkeit soll etwa 120—150 Blasen/min betragen. Nach Zugabe der ÄDTA-Lösung saugt man noch 3 min mit der gleichen Geschwindigkeit das Gas durch die Absorptionsgefäße und läßt dann den Inhalt des Kolbens *1* etwa 10 min sieden. Hierauf wird der zweite Kolben 5 min zum Sieden erhitzt, und man saugt noch weitere 2—3 min Luft durch das System. Nach Abtrennung des ersten Kolbens und der Pumpe filtriert man sofort das gebildete Kupferacetylid über Watte ab und wäscht 1—2mal mit Wasser. Die Watte mit dem Niederschlag wird in einen Kolben übergeführt, die an den Trichterwänden sitzenden Niederschlagsteilchen werden mit Salpetersäure (1:1) und danach mit Wasser ebenfalls in den Kolben gespült. Man versetzt mit 5 ml Schwefelsäure (1:1), engt bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen ein und bestimmt das Kupfer jodometrisch. Im zweiten Kolben wird der Gehalt an Sulfidionen durch Jodattitration bestimmt. Aus diesen beiden Werten lassen sich der Gehalt an Calciumcarbid und -sulfid berechnen, während der Gehalt an Calciumoxyd als Differenz angenommen wird.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 535—539 (1959) [Russisch]. Staatl. Forsch.-Inst. f. Buntmetalle (UdSSR). H. Wunderlich

Untersuchungen über die Wirkung von Oxydationsmitteln auf ÄDTA und die Möglichkeit der potentiometrischen Bestimmung geben F. Bermejo-Martínez und R. Rey-Mendoza[1] bekannt. Es werden potentiometrische Untersuchungen in saurem Medium mit Kaliumpermanganat, mit Ce^{IV}-Sulfat und Kaliumdichromat und in alkalischem Medium mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Die erhaltenen Kurven und die sich ergebenden Resultate werden diskutiert.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **55**, 309—314 (1959). Fac. Ci. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über die Verteilung der Metall(II)-chelate von in 7-Stellung substituiertem 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform berichten F. Umland und K.-U. Meckenstock[1] im Zusammenhang mit anderen einschlägigen Arbeiten[2]. Mit einer Lösung der Verbindung *7-[α-(o-Carbomethoxy-anilino)-benzyl]-8-hydroxychinolin* (I) (durch Kondensation aus Anthranilsäuremethylester, Benzaldehyd und Oxin erhalten) in Chloroform werden drei- und vierwertige Metalle nicht, dagegen zweiwertige Metalle gut extrahiert. *Kupfer*, *Zink*, *Cadmium* und *Quecksilber* werden aus 10^{-4} m Lösung mit einer $< 10^{-3}$ m Lösung von I in Chloroform bereits in einem Arbeitsgang quantitativ extrahiert. Die erhaltenen organischen Lösungen sind klar und mehrere Stunden stabil. Die Absorptionsmaxima der Lösungen haben annähernd die gleiche Lage ($\sim$ 380 mμ) wie bei den Oxinaten, der Cu^{II}-Komplex hat zwei Absorptions-



maxima. *Magnesium* (10^{-4} m) kann mit einer 0,01—0,02 m I-Lösung in $CHCl_3$ bei einmaligem Schütteln quantitativ extrahiert werden. Da die anderen Erdalkalimetalle unter diesen Bedingungen keine Chelate bilden und die meisten anderen zweiwertigen Metalle mit KCN maskiert werden können, ist I ein nahezu *spezifisches Reagens für Magnesium.*

[1] Angew. Chem. **71**, 373 (1959). Techn. Hochsch. Hannover. — [2] Umland, F., u. K.-U. Meckenstock, diese Z. **165**, 161 (1959); Umland, F., u. W. Hoffmann, diese Z. **168**, 268 (1959). A. Kurtenacker

Eine Vorrichtung zum staubfreien Eindampfen und Kristallisieren von kleinen Lösungsmengen beschreibt G. W. Perold[1]. Die Vorrichtung besteht aus einem Rundkolben, in dem eine Flüssigkeit erhitzt wird. Auf dem Kolben befindet sich ein Schliffaufsatz, der oben abgeschmolzen ist. Die Abschmelzung ist mit einer Einbuchtung versehen, in die eine Proberöhre mit der einzuengenden Lösung hineingestellt wird. Seitlich trägt der Aufsatz einen Schliffkühler, in dem der Dampf der Heizflüssigkeit kondensiert wird. Auf den Schliffaufsatz ist eine Schliffkappe aufgesetzt, die einerseits ein Absaugrohr trägt, andererseits einen seitlichen Ansatz mit Watte. Durch die Kappe wird Luft hindurchgesaugt. Diese streicht an der einzuengenden Lösung vorbei und nimmt den Lösungsmitteldampf mit. Das Absaugrohr ist in der Höhe verstellbar und kann dadurch dem fallenden Niveau der Lösung angepaßt werden. Nachdem die Lösung eingeengt ist und sich Kristalle abgeschieden haben, wird die Proberöhre auf einen Mikro-Büchner-Trichter gestülpt und die Mutterlauge von den Kristallen abzentrifugiert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 251—253. S. A. Iron and Steel Corp., Ltd., Pretoria (Südafrika). G. Kainz

Eine Modifizierung der Mikrohydrierungsapparatur nach Clauson-Kaas empfiehlt K. Hozumi[1]. Um einen schnelleren Druckausgleich (innerhalb 20—30 min) zu erreichen, wird der Kompensator entfernt und das Volumen der Reaktionskammer verkleinert. Verf. zeigt weiter, daß es bei der Berechnung nicht nötig ist, eine durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bedingte Korrektur anzubringen.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **79**, 131—135 und 135—139 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). H. Garschagen

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung von Titan in Wein hat sich H. Eschnauer[1] für die Reaktion mit dem von J. H. Yoe und A. R. Armstrong[2] vorgeschlagenen Tiron (Dinatrium-1,2-dihydroxybenzol-3,5-disulfonat) entschieden. Der damit erhaltene gelb gefärbte Komplex bleibt über einen weiten p_H-Bereich (4,3—9,6) in seinem Farbton konstant. Die Störung mit dem immer vorhandenen Eisen(III)-ion kann durch Reduktion mit Natriumdithionit bei p_H 4,7 aufgehoben werden. Die Bestimmung beider Elemente nebeneinander ist möglich, wenn man den blauen Fe^{III}-Tiron-Komplex bei 560 mμ mißt, dann mit Natriumdithionit reduziert und schließlich die Extinktion des gelben Komplexes bei 410 mμ bestimmt. Von anderen Elementen ist keine Störung zu erwarten außer von Vanadium, wenn es in größeren Mengen vorkommt. Die organische Substanz muß durch Kochen mit einem Gemisch von konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure zerstört werden. Genaue Beschreibung des Vorgehens im Original.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **109**, 474—479 (1959). Univ. Mainz. — [2] Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947). L. Acker

Chemische Bestimmung von Alkohol in Weinen und Destillaten mit Dichromat. J. F. Guymon und E. A. Crowell[1] haben das Dichromatverfahren in der von M. Flanzy, L. Bouzigues und H. Bouzigues[2] angegebenen Ausführung eingehend überprüft und festgestellt, daß es ausgezeichnete Resultate liefert (99,92—100,2% des vorhandenen Alkohols wurden in bekannten Wasser-Alkoholmischungen wiedergefunden). Die Ergebnisse werden durch kleine Änderungen der Zeit und Temperatur der Oxydation nicht merklich beeinflußt. Die Übereinstimmung mit den nach dem Pyknometerverfahren erhaltenen Zahlen ist sehr gut. Das chemische Verfahren eignet sich besonders für Getränke mit niedrigem Alkoholgehalt. — *Ausführung.* Man verdünnt 25 ml Wein mit 50 ml Wasser (neutralisiert wenn mehr als 300 ppm SO_2 zugegen sind) und destilliert 50 ml in vorgelegte 100 ml Wasser, die sich in 250 ml-Meßkolben (bei Tafelweinen mit 10—14% Alkohol) bzw. 500 ml-Meßkolben (bei Dessertweinen mit 20% Alkohol) befinden. Man füllt dann die Destillate mit Wasser zur Marke auf. Von Proben mit weniger als 0,5% Alkohol nimmt man 100 ml, destilliert 48—49 ml in einen 50 ml-Meßkolben und füllt auf. Zur Oxydation und nachfolgenden Titration versetzt man 20 ml Standard-Dichromatlösung (33,768 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter) in einem 500 ml-Kolben mit 10 ml Schwefelsäure (D 1,84), kühlt auf Raumtemperatur und fügt 10 ml des zu untersuchenden Destillats (mit nicht mehr als 10 mg Äthanol) unter Durchmischen zu. Nach 15 min Stehen versetzt man mit 325 ml Wasser, 35 ml 85%iger Phosphorsäure und 1 ml 0,5%iger wäßriger Barium-p-diphenylaminsulfonat-Indicatorlösung und titriert mit Eisen(II)-lösung (135,1 g Mohrsches Salz + 20 ml konz. Schwefelsäure im Liter) bis zum Farbumschlag Blauviolett → Hellgrün. 1 ml der $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 1 Vol-% Alkohol, wenn das Äquivalent von 1 ml Wein zur Oxydation verwendet worden ist.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 393—398 (1959). Univ. Davis, Calif. (USA). — [2] Ann. technol. agr. (Paris) (Ser. E), **4**, 397 (1955). Johanna Sepp

Eine Vorrichtung zur Bestimmung des Nichtfettes in der Butter beschreibt H. Couturier[1]. Ein Becherglas von 100 ml Inhalt (Höhe etwa 65 mm, Durchmesser etwa 38 mm) wird auf halber Höhe mit einer kugelförmigen Ausbuchtung versehen, an die sich ein kurzes, 4 mm starkes, nach unten gebogenes Glasrohr anschließt. Die Verbindung zwischen Becherglas und Kugel soll 6—8 mm lichten Durchmesser haben. Die Glaskugel füllt man gleichmäßig, aber nicht zu stark mit Watte. In das tarierte Glas wägt man 5—7 g Butter ein, bestimmt durch Trocknen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz den Wassergehalt. Dabei wird 1 Std bei 105—107° C getrocknet und dann 20—25 min bei 130° C. Darauf behandelt man mehrmals mit einem Fettlösungsmittel (Äther, Petroläther u. dgl.). Die fetthaltige Lösung wird jeweils durch die Ausbuchtung abgegossen. Das Becherglas wird zur Entfernung von Lösungsmittelresten in den Trockenschrank zurückgebracht. Aus der nochmaligen Wägung errechnet man fett- und wasserfreien Rückstand. Man kann anschließend auch noch den Kochsalzgehalt bestimmen, wenn man die Watte in das Becherglas gibt und nach Salpetersäureaufschluß mit 0,1 n Silbernitratlösung das Silberchlorid bestimmt.

[1] Milchwissenschaft **14**, 273—274 (1959). L. Acker

Als Maß für den Oxydationsgrad von Nahrungsfetten bestimmt H. Shmidt[1] die *Thiobarbitursäurezahl* (TBZ). Der Bestimmung liegt die Bildung eines roten Farbstoffes mit dem bei der Oxydation ungesätt. Fettsäuren entstehenden Malondialdehyd zugrunde. Dieser ist außer mit seiner Enolform, dem Hydroxyacrolein, mit dem Epihydrinaldehyd der Kreis'-Reaktion tautomer. — *Arbeitsweise.* 1 g Fett wird auf 5 mg genau in ein Reagensglas (250 × 23 mm) eingewogen. Dazu gibt man

10 ml 0,01 m wäßrige 2-Thiobarbitursäurelösung, 5 ml 0,7 n Salzsäure und 3 kleine Glasperlen. Das Reagensglas wird mit einem Einhängekühler verschlossen und in geneigter Stellung mit einem Mikrobrenner 30 min (vom Siedebeginn ab) erhitzt. Um Luftsauerstoff auszuschalten, darf das Sieden nicht unterbrochen werden. Dann kühlt man schnell unter der Wasserleitung ab und setzt unter Umschütteln 5 ml 20%ige Trichlorsäure zu. Die Mischung wird durch eine Glasfilternutsche 3 G 3 klar filtriert. Von dem Filtrat wird die Extinktion bei 532 mμ gemessen. Die Blindprobe besteht aus 10 ml 0,01 m 2-Thiobarbitursäurelösung, 5 ml 0,7 n Salzsäure und 5 ml 20%iger Trichloressigsäure und wird nicht erhitzt. Die Extinktion wird auf 1 g Fett und 1 cm Schichtdicke bezogen. Bei Abweichungen berechnet man: $E^{1\,g}_{1\,cm} = \frac{e}{d \cdot A}$, wobei e die gemessene Extinktion, d = Schichtdicke in Zentimetern und A die Einwaage in Gramm bedeuten. Die TBZ wird in mg Malondialdehyd/1000 g Fett angegeben und kann aus der Eichkurve entnommen werden. Zur Eichkurve werden 0,2; 0,4 bis 1,6 ml einer 0,0001 m Lösung von Tetraäthoxypropan in 40%igem Äthanol in Reagensgläser gegeben, die mit 4,8; 4,6 bis 3,4 ml Wasser, je 5 ml 0,02 m TBS-Lösung und je 5 ml 0,7 n Salzsäure versetzt werden. Nach dem Abkühlen werden noch je 5 ml 20%ige Trichloressigsäure zugegeben. Die TBZ ist als konventionelle Kennzahl zu werten, da sie nur einen Mindestgehalt an Malondialdehyd angibt. Verf. schlägt vor, sowohl den Thiobarbitursäuretest als auch den Kreis-Test mit ihren Absorptionsmaxima bei 532 und 542—544 mμ, die spezifisch auf Malondialdehyd und seine Tautomeren Epihydrinaldehyd und Hydroxyacrolein ansprechen, in die Vorschriften der DGF-Einheitsmethoden aufzunehmen.

[1] Fette u. Seifen **61**, 127—133 (1959). Bundesforsch.-Anstalt Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe. B. Rossmann

Einen mikrobiologischen Nachweis von Konservierungsmitteln außer Benzoe- und Sorbinsäure in Margarine mittels eines kochsalztoleranten Testorganismus teilen G. Eijgelaar und D. A. A. Mossel[1] mit. Um die Anwesenheit von (in Holland) unzulässigen Konservierungsmitteln — das sind alle Konservierungsmittel außer Benzoesäure und Sorbinsäure — zu erkennen, wird das Serum auf p_H 7 eingestellt. Etwa 125 g der Probe werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben in einem Thermostaten auf einer Temperatur zwischen 42 und 44° C gehalten, bis sich wenigstens 5 ml Serum gebildet haben, wozu etwa 2 Std erforderlich sind. Wenn auf diese Weise nicht genügend Serum erhalten wird, zentrifugiert man und versetzt die wäßrige Schicht mit dem gleichen Volumen einer etwa 50° C warmen, sterilen 0,1 m Phosphatpufferlösung vom p_H 8 und zentrifugiert 30 min bei 2000 U/min. Nach einer orientierenden Kochsalzbestimmung durch argentometrische Titration stellt man auf einen Kochsalzgehalt von 9,0 ± 0,2% ein. Zu 10 ml Serum gibt man 0,2 ml einer 25%igen Lösung eines Trockenhefeextraktes, 0,2 ml 50%ige sterile Glucoselösung und 0,1 ml einer sterilen 0,15%igen Bromkresolpurpurlösung. Man stellt das p_H der Lösung durch Zugabe weniger Tropfen einer sterilen 30%igen Kalilauge auf 6,9 ± 0,1 ein und filtriert durch einen G 5-Glassintertiegel. Von einer 1% Glucose-0,5% Hefeextrakt-6% Natriumchlorid-Agarkultur wird eine Subkultur in einer Nährlösung (1% Glucose, 0,5% Hefeextrakt, 6% NaCl) durch 24stündige Bebrütung bei 30° C bereitet. Diese Kultur wird im Kühlschrank aufbewahrt. 0,1 ml einer Verdünnung dieser Kultur mit einer Keimzahl zwischen $3 \cdot 10^3$ und 10^4/ml werden mit 2 ml des eingestellten sterilen Serums und 1 ml einer sterilen 4,5%igen Lösung von Agar in einem Kulturröhrchen gemischt und bei fast waagrechter Haltung bei 15° C erstarren gelassen. Man bereitet zwei solcher Röhrchen vor und bebrütet 48 Std bei 30° C. Als Blindproben

dienen zwei in der gleichen Weise beimpfte Röhrchen (p_H 6,9, 6% NaCl, 1% Glucose, 0,5% Trockenhefeextrakt, 0,3% Natriumbenzoat, 15 mg/l Bromkresolpurpur und 1,5% Agar. Man bestimmt die Zahl der Kolonien in den 4 Röhrchen. Eine Wachstumshemmung gilt dann als erwiesen, wenn die Zahl der Kolonien in einem Röhrchen 10% oder weniger von der logarithmierten Durchschnittszahl der Kolonien in den Blindröhrchen beträgt.

[1] Analyst **84**, 293—296 (1959). Central Inst. Nutrition Food Res. TNO, Utrecht (Holland). L. Acker

Zur Frage der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes von Stärkesirupen durch Messung der Refraktion stellt V. Malinský[1] fest, daß zwischen den an der Prozentskala für Zuckerlösungen des Refraktometers abgelesenen Werten und der wahren Trockensubstanz des Sirups eine lineare Beziehung besteht. Trägt man die Refraktionswerte einer Verdünnungsreihe eines Trockensirups auf die Abszisse, die wahren Trockengehalte auf die Ordinate auf, so liegen die einzelnen Punkte auf einer Geraden, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Nimmt man einen Sirup von anderem *DE*-Wert (Dextroseäquivalenten), so ergibt sich wieder eine Gerade, die durch den Nullpunkt geht, die aber einen anderen Neigungswinkel besitzt. Die Relation der Angaben auf der Prozentskala des Refraktometers zum wahren Trockensubstanzgehalt ist also durch den Zahlenwert der Tangente des entsprechenden Winkels gegeben. Man kann den wahren Trockensubstanzgehalt des Sirups bei bekanntem *DE*-Wert einfach ermitteln, indem man die auf dem Refraktometer abgelesene Zahl mit einem Umrechnungsfaktor multipliziert. Die den einzelnen *DE*-Werten entsprechenden Umrechnungsfaktoren sind in einer Tabelle im Original zusammengestellt. Die Refraktionsmessungen sind sehr sorgfältig durchzuführen, wofür ausführliche Anweisungen gegeben wurden.

[1] **Stärke 11**, 63—67 (1959). Stärkefabrik Rovnov bei Sáz (ČSR).
Johanna Sepp

Die polarographische Bestimmung von Cystin in Weizen oder Mehl nach B. Wöstmann[1] haben W. F. Daum, J. E. DeVries und B. S. Miller[2] verbessert, vor allem durch eine Abwandlung der Herstellung der Hydrolysate für die polarographische Messung. — *Vorschrift.* 1 g Weizen oder Mehl wird mit 25 ml 4 n Salzsäure im vorerhitzten Autoklaven 0,5 Std bei 1,05 Atm Druck hydrolysiert, dann innerhalb 15 min abgekühlt, auf 200 ml verdünnt und filtriert. 3 ml des Hydrolysats werden mit Leitsalzlösung ($1{,}6 \cdot 10^{-3}$ m an Kobaltchlorid, 0,105 m an Ammoniumchlorid und 0,105 m an Ammoniumhydroxyd, täglich frisch hergestellt) auf 50 ml verdünnt und nach 5 min langem Vermischen polarographiert ($t = 2{,}5$ sec). Gemessen wird die Differenz des Co-Diffusionsstroms (im Leerversuch) und des Minimums der (katalytischen) Cystinstufe. Verglichen wird mit Polarogrammen des Hydrolysates, in dem das Cystin mit 10 ml 1%iger Wasserstoffperoxydlösung zerstört (17 Std stehen lassen) und überschüssiges Peroxyd durch 30 min langes Erhitzen auf dem Dampfbad zersetzt und dem dann eine bekannte Menge Cystin zugesetzt ist. Die gemessene Stufenhöhe ist für 2,0 bis $12 \cdot 10^{-2}$ mg Cystin der Konzentration linear proportional. Im Durchschnitt werden 99,1% einer Cystinzugabe wieder gefunden. Andere in Weizen oder Mehl enthaltene Aminosäuren und Stärke stören in den üblicherweise enthaltenen Mengen nicht oder werden durch Peroxyd zerstört. Störungen durch die Tropfelektrode entfallen bei den angegebenen Mengenverhältnissen. Der mittlere Fehler der Analyse liegt bei 4—6%.

[1] Cereal Chem. **27**, 391 (1950). — [2] Cereal Chem. **36**, 176—185 (1959). Kansas Agric. Exp. Station, Manhattan u. Kansas State College (USA). K. Cruse

Für die Routinebestimmung von Fett in Milch und Milchprodukten nach dem butyrometrischen Verfahren gibt F. J. Macdonald[1] zwei Reagentien, ein alkalisches und ein neutrales, an. Das *alkalische Reagens* weist folgende Zusammensetzung auf: 3% (w/v) NaOH, 1% Dinatriumäthylendiamintetraacetat, 10% (w/v) Natriumchlorid, 4,85% (v/v) n-Butylalkohol und 25% (v/v) Industriespiritus (industrial methylated spirit, 66 O.P.). 10 ml dieser Lösung werden in ein Butyrometer gegeben. Nach Zugabe von 10,94 ml Milch verschließt man mit einem Stopfen, dreht 2mal um und stellt 10 min in ein Wasserbad von 65° C. Man schüttelt durch, zentrifugiert bei 1100 U/min 5 min lang, stellt wieder in das Wasserbad zurück und liest nach 3—5 min ab. Durch Erhöhung des Butylalkoholgehaltes ist es möglich, auch ohne Zentrifugieren auszukommen. Die Lösung hat dann folgende Zusammensetzung: 3% NaOH, 1% Dinatriumäthylendiamintetraacetat, 5% NaCl, 8% n-Butylalkohol, 25% Spiritus. Man muß, wenn man nicht zentrifugiert, dann allerdings länger im Wasserbad stehen lassen. Die alkalischen Lösungen haben den Nachteil, daß bei längerem Gebrauch die Gläser angegriffen werden und dann das Volumen der Butyrometer sich ändert. Es wurde daher ein *neutrales Reagens* entwickelt: 5% (w/v) Trinatriumcitrat, 5% (w/v) Natriumsalicylat, 1% (w/v) Dinatriumäthylendiamintetraacetat, 1,1% (w/v) Tween 85,3% (v/v) n-Butylalkohol, 25% (v/v) Spiritus. Man löst das Tween zunächst in einem Teil des Spiritus, überführt dann in ein kalibriertes Gefäß und benützt den restlichen Spiritus zum Nachspülen. Dinatriumäthylendiamintetraacetat wird in heißem Wasser gelöst und mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. In dieser Mischung löst man das Citrat und Salicylat und führt das Ganze dann in das kalibrierte Gefäß über. Nach Abkühlen auf 20° C füllt man zur Marke mit Wasser auf und schüttelt um. Vor Gebrauch ist jeweils umzuschütteln. Zur Bestimmung werden 10 ml der Lösung mit 10,94 ml Milch versetzt. Man verschließt, dreht 2mal um und stellt 5 min in ein Wasserbad von 65° C. Man schüttelt das Butyrometer, bis der Inhalt gut durchgemischt ist und dreht 2- oder 3mal während des Umschüttelns um. Man zentrifugiert sofort 5 min lang, stellt dann das Butyrometer in das Wasserbad von 65° C und liest nach wenigstens 3 min ab.

[1] Analyst **84**, 287—293 (1959). United Dairies Res. Lab., Wood Lane, London (England). L. Acker

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung nicht denaturierter Proteine in Milch geben H. A. Anderson und R. W. Bell[1] an. Die Methode beruht auf der Fällung der nativen Proteine im caseinfreien Milchfiltrat und der Volumbestimmung dieses Niederschlages nach Zentrifugieren. Die Menge der nativen Proteine schwankt je nach der Dauer und dem Grad der Erhitzung der Milch. — *Ausführung.* In einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben wägt man 10 g Magermilchtrockenpulver ein oder von Vollmilchpulver so viel, wie 10 g Magermilchpulver entspricht. Aus einer Bürette setzt man 93 ml Wasser hinzu und schüttelt 10 min mechanisch. Unter Schwenken gibt man 7 ml 10%ige Essigsäure hinzu, mischt gut und filtriert (nicht später als nach 3 Std). Ist das Filtrat nicht klar, wiederholt man die Filtration. 7 ml Filtrat pipettiert man in ein graduiertes 10 ml Kolmer-Zentrifugenglas (unten dünn ausgezogen), versetzt mit 3 ml 10%iger Phosphorwolframsäure, mischt gut mit einem Glasstab und zentrifugiert genau 25 min, davon je 15 sec bei 50, 1000 und 15000 U/min und dann bei 2000 U/min. Die Zentrifuge muß langsam auslaufen. Das Volumen des Niederschlages wird genau auf 0,01 ml abgelesen. Es ist eine lineare Funktion der Menge nativen Proteins. Aus einer Standardkurve mg Molkeneiweiß (Kjeldahl)/g Trockenmagermilch gegen ml Niederschlag entnimmt man die Werte. Der Korrelationskoeffizient zwischen ml Niederschlag und mg nativem Molkeneiweiß (Kjeldahl) beträgt 0,97.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 441—447 (1959). Eastern Utilization Res. Develop. Div., Washington, D. C. (USA). E. Müller, Würzburg

Zur Phosphorbestimmung in Milchlipoiden schlagen L. M. Smith, R. R. Lowry und E. L. Jack[1] ein modifiziertes Verfahren von W. D. Harris und P. Popat[2] vor. Von der Lipoidlösung bekannter Konzentration gibt man 20 ml in ein 35 ml Reagensglas, das 2 Glasperlen enthält. Nach Verdunstung des Lösungsmittels im Wasserbad bei 70° C wird 1,0 ml 72%ige Perchlorsäure zugegeben. Zur Vermeidung von Explosionen darf das Lipoidgewicht 75 mg nicht überschreiten. Nach Zusatz von 2 Tr. Salpetersäure wird über einem Mikrobrenner unter ständigem Schütteln erwärmt. Schließlich wird bis zur Klarheit, und Farblosigkeit und bis weiße Dämpfe von Perchlorsäure auftreten, gekocht. Nach weiterem Zusatz von 2 Tr. Salpetersäure wird in einem Mikro-Kjeldahl-Gestell unter Vermeidung von Perchlorsäureverlusten gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 15 ml Wasser, setzt 1,0 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 2,0 ml „Elon"-Lösung (0,5 g p-Methylaminophenolsulfat, 12,5 g Natriumhydrogensulfit 2,4 g Natriumsulfit auf 100 ml aufgefüllt) zu und verdünnt auf 20 ml. Nach 15 min wird die Absorption bei 820 mμ gemessen und der Phosphorgehalt mittels einer Eichkurve berechnet. — Die Oxydation soll möglichst unter einem Abzug hinter Sicherheitsglas mit Gummihandschuhen und Gesichtsschutz durchgeführt werden.

[1] J. Dairy Sci. **42**, 552—553 (1959). Dep. Dairy Ind., Univ. Daris, Calif. (USA). — [2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 124 (1954). B. Rossmann

Die Bestimmung der Trockenmasse in Käse und Schmelzkäse ist vom *Internationalen Milchwirtschaftsverband*[1] standardisiert worden: Etwa 20 g Sand werden zusammen mit einem Glasstab in einer Nickel- oder Aluminiumschale (2 cm hoch, 6—8 cm ⌀) bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man wägt, bringt dann etwa 3 g der vorbereiteten Käseprobe in die Schale und wägt wieder. Man verreibt die Käsemasse sorgfältig mit dem Sand mit Hilfe des Glasstabes und trocknet 4 Std im Trockenschrank bei 105° C. Nach Abkühlen im Exsiccator wird gewogen. Man setzt die Trocknung so lange fort, bis Gewichtskonstanz erreicht ist, wobei die Probe jeweils $^1/_2$ Std im Trockenschrank verbleibt.

[1] Milchwissenschaft **14**, 259 (1959). L. Acker

Über die Anwendung der Gegenstromverteilung zur Isolierung von Carotinoiden, Cumestrol, Chlorogensäure und Antibioticis berichten C. R. Thompson, A. L. Curl und E. M. Bickoff[1]. Die genaue Methodik ist in ausführlichen Arbeiten[2,3] beschrieben. Zur *Isolierung der Carotinoide* aus *Orangensaft*[2] wird dieser zunächst verseift und mit einem System Methanol-Skellysolve B fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden dann der Gegenstromverteilung mit Benzol-Skellysolve B-87% Methanol unterworfen. Aus *Ulmenblättern* können die Carotinoide ebenso isoliert werden, wenn vorher Chlorophyll entfernt wird. Die *Darstellung eines kristallisierten Oestrogens (Cumestrol)* aus Klee[3] gelingt, nach vorheriger Reinigung und Fraktionierung des *Pflanzenmaterials*, durch Verwendung von sechs verschiedenen Lösungsmittel-Systemen, Aceton-Äther-Wasser-Skellysolve B (10 : 5 : 5 : 2), Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff-Methanol-Wasser (2 : 2 : 3 : 2), Methanol-Benzol-Äther-Wasser (4 : 4 : 1 : 1), Skellysolve B-Essigsäureäthylester-Methanol-Tetrachlorkohlenstoff-Wasser (1 : 1 : 1 : 1 : 1), Aceton-Tetrachlorkohlenstoff-Wasser (2 : 1 : 1), Aceton-Tetrachlorkohlenstoff-Wasser-Methanol (10 : 5 : 5 : 1). Die Substanz wurde anschließend auch synthetisiert. Der Name Cumestrol leitet sich von der Cumarin-ähnlichen Struktur ab. — Bei der Untersuchung von Pfirsichen[4] in einem System Essigsäureäthylester-2 m Phosphatpuffer (p_H 3,0) wurde neben

Chlorogensäure ein neues Isomeres *Neochlorogensäure* entdeckt. — Aus Bacillus subtilis var. Aterrimus konnte ein *Antibioticum „Aterrimin"* isoliert werden[5].

[1] Analyt. Chemistry **31**, 838—841 (1959). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). — [2] Curl, A. L., J. Agr. Food Chem. **1**, 456 (1953); Curl, A. L., u. G. F. Bailey: Food Res. **22**, 323 (1957); J. Agr. Food Chem. **2**, 685 (1954). — [3] Bickoff, E. M., A. N. Booth, R. L. Lyman, A. L. Livingston, C. R. Thomson u. F. De Eds: Science **126**, 969 (1957); Bickoff, E. M., A. N. Booth, R. L. Lyman, A. L. Livingston, C. R. Thompson u. G. O. Kohler: J. Agr. Food Chem. **6**, 536 (1958). — [4] Corse, J. W.: Nature **172**, 771 (1953). — [5] Lewis, J. C.: J. Agr. Food Chem. **1**, 1159 (1953). Ursula Baumann

Vitamine. *Eine biologische Ultramikromethode zur Bestimmung der Pteroylglutaminsäure (Folsäure)* beschreiben W. N. Pearson, E. R. Brodovsky, E. R. Carnes und W. J. Darby[1]. Als Testorganismus dient eine 24 Std-Kultur von S. fecalis 29—21. Noch 0,01—0,1 μg in 20 ml können maßanalytisch bestimmt werden. Verff. wenden das Verfahren zur Bestimmung von Folsäure in *pflanzlichem Material* und in *Serum* an.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1113—1114 (1959). Vanderbilt Univ. School Med., Nashville, Tex. (USA). Ursula Baumann

T. Kamikubo und Y. Oguni[1] ermitteln die besten Bedingungen für die *mikrobiologische Bestimmung von Vitamin B_{12} mit Ochromonas malhamensis* als Testorganismus unter Berücksichtigung der von J. E. Ford[2] ausgearbeiteten Methode. — *Ausführung.* 1. Das 5fach konzentrierte Substrat enthält: 5 g vitaminfreies Caseinhydrolysat, 10 g Glucose, 0,8 g Diammoniumhydrogencitrat, 0,3 g Kaliumdihydrogenphosphat, 0,2 g Magnesiumsulfat · 7 H_2O, 0,15 g Calciumcarbonat, 10 ml „Metalllösung", 0,05 g Natriummolybdat · 2 H_2O, 0,1 g DL-Tryptophan, 0,2 g DL-Methionin, 0,1 g L-Cystin, 2 mg Cholinchlorid, 10 mg Inositol, 1 mg p-Aminobenzoesäure, 2 mg Thiamin, 10 μg Biotin, 1 ml Tween 80. Das p_H wird auf 5,5 eingestellt und das Gesamtvolumen mit Wasser auf 200 ml gebracht. Die „Metallösung" enthält 5,0 g Äthylendiamintetraessigsäure, 6,15 g Mangansulfat · H_2O, 11 g Zinksulfat · 7 H_2O, 1 g Eisen(II)-sulfat · 7 H_2O, 0,3 g Kobaltsulfat · 7 H_2O, 0,04 g Kupfersulfat · 5 H_2O, 0,06 g Borsäure und 0,001 g Kaliumjodid mit Wasser zu 1000 ml gelöst. Zum Animpfen werden 0,5 ml einer 5 Tage-Kultur, die 1 : 10 mit steriler 5fach verd. Substratlösung verdünnt ist, verwendet. Als Standardlösung dient 25%iger Alkohol, der 1,0 μg Cyanocobalamin/ml enthält. Vor Gebrauch wird mit Wasser zu einer Konzentration von 0,1 mμg/ml verdünnt. Die zu untersuchenden Proben werden homogenisiert, je Gramm Substanz 50 ml Wasser zugegeben und dieser Suspension 1 mg Kaliumcyanid/1 μg vermutlich enthaltendes Vitamin zugesetzt. Die Probe wird 30 min auf 100° C erhitzt, der Extrakt filtriert oder zentrifugiert und die klare Lösung so verdünnt, daß etwa 0,1 μg Vitamin in 1 ml enthalten sind. *Zur Bestimmung* gibt man 1 ml Standard- oder zu untersuchende Lösung mit 1 ml des konz. Substrats in 25×200 mm-Reagensgläsern zusammen, füllt mit Wasser auf 5 ml auf, verschließt mit Aluminiumkapseln und sterilisiert 10 min bei 0,7 Atm Druck. Man läßt abkühlen, impft an und inkubiert 72 Std bei 29—30° C in einem dunklen Inkubator mit oder ohne Schütteln. D ann erhitzt man die Gläser 5—10 min im Wasserdampf, setzt 4,5 ml Wasser zu und mißt die Trübung bei 567 mμ unte Verwendung eines S 57-Filters gegen eine nicht angeimpfte Probe.

[1] J. Vitaminol. (Kyoto) **5**, 51—60 (1959). Kyoto Univ., Yoshida, Sakyo (Japan). — [2] Brit. J. Nutr. **7**, 299 (1953). Ursula Baumann

L. Káplár[1] gibt eine *Zusammenfassung der neueren Methoden zur Bestimmung von Vitamin C* und kommt zu dem Schluß, daß zu diesem Zweck eigentlich keine spezifische Methode bekannt ist. Die Methoden stützen sich hauptsächlich auf die reduzierende Wirkung und entsprechende Redox-Indicatoren. Sobald es sich aber nicht um reine Vitamin C-Präparate oder Ascorbinsäure handelt, stören Substanzen ähnlichen Reduktionspotentials, und man ist in diesem Fall gezwungen, die Bestimmung unter Berücksichtigung der in Frage kommenden Begleitstoffe auszuführen (74 Literaturzitate).

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 122—126 (1959) [Ungarisch]. Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Die Möglichkeiten der Kakaoschalenbestimmung in Kakaoprodukten mittels der Galakturonsäurebestimmung nach W. O. Winkler[1] untersucht C. J. Reeskamp[2]. Der natürliche Pektingehalt der Kakaoschalen ist sehr unterschiedlich und die Löslichkeit der Pektinstoffe hängt vom Lösungsmittel ab. Bei seinen Versuchen stellte Verf. fest, daß die bei der Kakaoaufbereitung übliche Alkalisierung das Pektin weniger löslich macht. Daher sind die auf der Pektinbestimmungsbasis beruhenden Verfahren wie die oben genannte Carbazolmethode oder die ältere gravimetrische Methode für die Bestimmung des Schalenanteiles in Kakao ungeeignet.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 328 (1957). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 408—410 (1959). N. V. Cacaofabriek „De Zaan", Koog-Zaandijk (Holland). B. Rossmann

Für die Analyse von Kaffeemischungen schlägt I. Gál[1] verschiedene Verfahren vor. Zur Ermittlung des Kaffeeanteils wird der Coffeingehalt wegen der starken Schwankungen für ungeeignet gehalten. Auch die Chloraminzahl nach J. Tillmans und G. Hollatz[2] wird nicht als zuverlässig angesehen. Der Chlorogensäuregehalt, im wesentlichen nach dem Verfahren von W. Plücker und W. Keilholz[3] bestimmt, kann nur bei Gehalten an Bohnenkaffee von mindestens 50% zu brauchbaren Ergebnissen führen. Tannin täuscht keine Chlorogensäure vor, ebensowenig Eichel- oder Kastanienkaffee. Dagegen stören Beimengungen von gerösteten Traubenkernen erheblich. Solche Beimengungen können leicht erkannt werden, wenn man die Extrakte mit n bis 3 n Salzsäure kocht, wobei sie sich rot färben. — Zur Beurteilung eines *Gehaltes an Zichorienkaffee* wird die Fructosebestimmung mittels der Seliwanoff-Reaktion vorgeschlagen. Hierzu werden vom klaren filtrierten Auszug (100 ml) aus 5 g Substanz 0,5 ml in einem Reagensglas mit 7,5 ml dest. Wasser, 1 ml 1%iger Resorcinlösung und 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Eine Blindprobe erhält die gleichen Komponenten, an Stelle der Resorcinlösung jedoch Wasser. Man schüttelt um, verschließt mit einem Stöpsel und stellt genau 10 min in ein siedendes Wasserbad. Man kühlt in Eiswasser rasch auf 10° C ab, filtriert und mißt innerhalb von 15 min im Pulfrich-Photometer in 3 cm-Küvetten mit Filter S 57. Die Eichkurve wird mit Hilfe einer Saccharoselösung (0,9050 in 100 ml) aufgestellt, so daß nach Hydrolyse 0,5 g Glucose + 0,5 g Fructose in 100 ml vorliegen. Störend wirken alle Substanzen, die ebenfalls Ketosen frei oder in Bindung enthalten, z. B. Feigenkaffee oder Ersatzmittel aus Äpfel, Birnen und Karotten. Zur Erkennung von Getreidekaffee dient die Jod-Stärke-Reaktion, die auch zur orientierenden Beurteilung des Gehaltes benützt werden kann.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **50**, 57—76 (1959). Städt. Anstalt Chemie Lebensmittelunters., Budapest (Ungarn). — [2] Z. Unters. Lebensmittel **57**, 512 (1929); vgl. diese Z. **125**, 312 (1943). — [3] Z. Unters. Lebensmittel **68**, 97 (1934),; vgl. diese Z. **109**, 229 (1936). L. Acker

Über die Isolierung und quantitative Bestimmung von 14 öllöslichen Farbstoffen, von denen nur 4 zur *Färbung von Lebensmitteln* zugelassen sind, während weitere 5 zur Färbung von Arzneimitteln und Cosmetica benutzt werden dürfen, berichtet R. S. Silk[1]. Zur Extraktion der Farbstoffe aus Lebensmitteln wie *Ölen, Backfetten, Butter, Margarine* und *Backwaren* mit n-Pentan (oder n-Hexan) werden Vorschriften gegeben. Die Isolierung erfolgt durch Chromatographie an einer Säule mit aktiviertem Al_2O_3. Die Farbstoffe werden mit einer Mischung von 95%igem Alkohol und Chloroform (1 + 3) eluiert und in n-Pentan gelöst auf eine Säule mit 50% Sea Sorb 43 auf Celite 545 gegeben und ebenso eluiert. Zur Trennung dient die Papierchromatographie, bei der das Papier mit einer 5%igen ätherischen Sojabohnenöllösung vorbehandelt wird. Man läßt chloroformige Lösungen bekannter Farbstoffe mitlaufen. Entwickelt wird das Chromatogramm mit Aceton-Wasser (3 + 1) für 4—16 Std. Die Vergleichschromatogramme gestatten eine annähernde Identifizierung. Zur besseren Auftrennung dient eine weitere Säulenchromatographie, wobei das Chromatographiermittel (Celite 545 mit Dichlordimethylsilan) mit 5%iger ätherischer Sojabohnenöllösung vorbehandelt werden muß. Das Herauslösen der einzelnen Farbstoffe wird mit wechselnden Mengen verschieden starker Aceton-Wassermischungen vorgenommen. Die Mengenverhältnisse sind einer Tabelle zu entnehmen. Schließlich werden die Farben in chloroformiger Lösung spektrophotometriert. Es wurden so etwa 96% der Farbstoffe wiedergefunden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 427—430 (1959). Food a. Drug Admin., Washington, D. C. (USA). B. Rossmann

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Die Bestimmung von Schwefelspuren in kleinen Luftmengen* führte H. Zimmermann[1] nach der trübungsphotometrischen Sulfatmikrobestimmung nach R. Wickbold[2] durch. Die Empfindlichkeit wird durch Verkleinerung des Titrationsvolumens auf das 200fache erhöht. Das kleine Volumen von 0,33 ml wird durch Verengung der Küvette auf 3 mm Breite bei 20 mm Schichtdicke erreicht. Die Flüssigkeit steht dann 5 mm hoch. Bei Verwendung des Eppendorf-Photometers muß der Lichtstrahl in der Höhe auf etwa die Hälfte, in der Breite etwas weniger eingeschränkt werden, damit der Lichtstrahl die Küvette ungehindert passieren kann. Die Empfindlichkeitsstufen des Geräts reichen bei Verwendung der Linie 546 mμ voll aus. Es können noch 0,5 μg S auf wenige Prozent genau bestimmt werden. Durch Sulfatvorgabe von 0,4 μg S, die später wieder abgezogen werden, kann 0,1 μg S bis auf 10% bestimmt werden.

[1] Angew. Chem. **71**, 336—339 (1959). Hygiene-Inst. des Ruhrgebietes, Gelsenkirchen. — [2] Angew. Chem. **65**, 159 (1953); **69**, 530 (1957); vgl. diese Z. **144**, 381 (1955); **161**, 377 (1958). Hildegard Pluskal

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in Luft haben E. Geiger, H. Nobs und P. Halasz[1] eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, beide Stoffe nebeneinander zu bestimmen. Man absorbiert in methylalkoholischer Kalilauge, wobei sich Methylxanthogenat bzw. Sulfid bilden und photometriert bei 229 mμ und bei 302 mμ. Der Extinktionskoeffizient des Methylxanthogenats beträgt nach Messungen der Verff. in 0,1 n Natronlauge 16500—16760 (λ_{max} 301,5 mμ), in 0,05 n Natronlauge 16360—16550 (λ_{max} 301,5 mμ), in 2 n Natronlauge 16560—16590 (λ_{max} 301,5) in Wasser 16360—16500

(λ_{max} 301 mμ) und in 96%igem Alkohol 16720—16770 (λ_{max} 303 mμ). Auch die Extinktionskoeffizienten einer Natriumsulfidlösung hängen nach Messungen der Verff. vom Lösungsmittel ab. Sie betragen in 1 n und in 2 n Kalilauge 7620, in 1 n äthanolischer Kalilauge 7600 und in 1 n methanolischer Kalilauge 8100 (λ_{max} 229 mμ). Die Berechnung der Analysenergebnisse geschieht nach bekannten Methoden[2] nach Einsetzen der mittleren Extinktionskoeffizienten von 7560 bei 229 mμ für CS_2 und 8100 bei 229 mμ für H_2S, sowie 17090 bei 302 mμ für CS_2 und 0 bei 302 mμ für H_2S. — *Ausführung.* Man löst 56 g ~ 86%iges Kaliumhydroxyd p.a. (Merck) in 900 ml Methylalkohol p.a., filtriert durch einen Glasfiltertiegel G 4 und fällt auf 1 l auf. Zur Absorption werden 2 U-Rohre von 30 cm Länge und 1 cm ⌀, die am unteren Ende eines Schenkels eine Glasfritte G 1 besitzen, hintereinandergeschaltet. In das erste Rohr füllt man 3 ml der methanolischen Kalilauge, in das zweite 2 ml Wasser. Jetzt wird eine bestimmte Luftmenge (z. B. 4 l) durchgesaugt, der Inhalt der beiden U-Rohre im Meßkolben auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und diese Lösung sofort bei 229 mμ und bei 302 mμ gegen 3 ml der methanolischen Kalilauge, die auf 100 ml mit Wasser verdünnt wurden, photometriert.

[1] Helv. chim. Acta **42**, 1345—1350 (1959). Steckborn Kunstseide A.G. (Schweiz). [2] Kortüm, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. S. 31. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer (1955). Klaus Brodersen

Eine Anordnung zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Luft wird von E. J. Rosenbaum, R. W. Adams und H. H. King jr.[1] beschrieben. Grundlage des Verfahrens ist die Oxydation der Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxyd bei 510°C über einen Oxydations-Katalysator (Engelhard Industries, Type F) und nachfolgender IR-Analyse nach dem bekannten URAS-Prinzip. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 1 ppm. Bis 300 ppm verläuft die Eichgerade linear. Als Verbrennungsgas wird Luft verwendet; zur Kompensation von vorhandenem CO_2 wird das Ausgangsgas durch die Vergleichszelle geleitet. Der Katalysator ist fast unbeschränkt haltbar und liefert bei etwa 50 ppm *Methan* auch bei hoher Strömungsgeschwindigkeit reproduzierbare Werte. Die mitgeteilten Ergebnisse, die gaschromatographisch überprüft worden sind, sind sehr befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1006—1008 (1959). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA). H. Specker

Eine neue Methode zur Acetonbestimmung in der Atemluft zwecks Orientierung über die Schwere einer Ketose wird von D. Glaubitt und J.-G. Rausch-Stroomann[1] vorgeschlagen. Eine konstante Luftmenge wird in einen für Aceton fast undurchlässigen Atembeutel ausgeatmet. Man leitet die Luft dann sofort in eine salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung, extrahiert das gebildete Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon mit CCl_4, macht alkalisch, trennt die wäßrige Schicht ab und photometriert bei 436 mμ. Die Fehlerbreite beträgt 4 -6%. Die Reaktion ist verhältnismäßig spezifisch. Es werden noch Acetaldehyd, Paraldehyd und Formaldehyd erfaßt. — *Arbeitsweise.* Zum Sammeln der Atemluft dient ein mit einer dünnen Gummieinlage versehener Beutel von 24 l Fassungsvermögen. Das hinter dem tüllenartigen Mundstück angebrachte Ventil erlaubt nur die Expiration in den Beutel, die ohne nennenswerten Widerstand in 4—5 min erfolgt. Nach Öffnen der Stellschraube drückt man das Luftgemisch zur Absorption des Acetons möglichst gleichmäßig während 4 min durch eine Glasröhre, die am Ende mehrere feine Öffnungen besitzt, in ein mit 5 ml 0,2%iger 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure gefülltes großes Reagensglas. Man schüttelt die Lösung 20 sec kräftig bei geschlossenem Glas, läßt 5 min stehen, versetzt mit 5 ml CCl_4, schüttelt 20 sec, versetzt nach einigen Minuten zur Verstärkung der Farbintensität mit 1 ml 5 n

Natronlauge, schüttelt 20 sec, pipettiert die obere wäßrige Schicht ab und verwirft sie. Nach 10 min mißt man die Absorption der CCl_4-Schicht bei 436 mμ gegen CCl_4 im Eppendorf-Photometer und berücksichtigt eine Blindprobe. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bis zu 12,50 μg Aceton/l Luft erfüllt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 165—169 (1959). Mediz. Universitätsklinik Hamburg/Eppendorf. HILDEGARD PLUSKAL

Für die kontinuierliche Bestimmung von Spuren Sauerstoff verwendet P. HERSCH[1] den Strom, der durch O_2 in einem galvanischen Element erzeugt wird. Leitet man z. B. durch das System Ag/Kalilauge/Cd ein N_2-O_2-Gemisch, so läuft an der Kathode die Reaktion $1/2\ O_2 + 2e + H_2O = 2\ OH^-$ und an der Anode $Cd - 2e = Cd^{2+}$ ab. Der dabei entstehende Strom ist der Sauerstoffkonzentration proportional. Eine geeignete Apparatur, „Oxymeter", mit dem System Ag/KOH/Pb wird beschrieben. Um einen Eisenkern ($0{,}8 \times 16 \times 170$ mm) ist ein Bleiblech ($0{,}15 \times 36 \times 160$ mm) gelegt. Das Blei ist von einer porösen Polyvinylchloridmasse ($0{,}75 \times 36 \times 160$ mm) umgeben, die als Diaphragma dient. Um diese ist ein Silberdrahtnetz gelegt, welches den + Pol bildet. Als Elektrolyt dient eine Lösung von 24 g KOH in 76 g H_2O. Das Blei wird durch Sauerstoff oxydiert: $1/2\ O_2 + Pb + OH^- = PbO_2H^-$. Der entstehende Strom ist der Sauerstoffkonzentration bis etwa 0,02% proportional. Für höhere Konzentrationen wird eine automatische Verdünnungsapparatur empfohlen, bei der ein Teil des Probegases, z. B. 5%, abgenommen wird. Der Rest strömt durch eine Absorptionskolonne für O_2 und wird dann wieder mit dem anderen Teil vereinigt. Anschließend erfolgt die Messung der nun in bekanntem Verhältnis verringerten Sauerstoffkonzentration. Fremde Gase beeinflussen die Stromstärke nicht, ausgenommen Kohlenoxyd, Cyan und aggressive Gase, wie Cl_2, die entfernt werden müssen. Nach diesem Prinzip können auch andere Gase bestimmt werden, z. B. Cl_2, NO_2 und oxydierende organische Verbindungen. *Wasserstoff* kann indirekt ermittelt werden, indem man dem Gas eine bekannte Menge Sauerstoff zumischt, dann verbrennt und den Überschuß an O_2 mißt. — Das Verfahren erlaubt nicht nur in einfacher und schneller Weise die Kontrolle von Schutzgasen, Industriegasen usw., sondern kann auch zur Untersuchung von O_2-liefernden oder -verbrauchenden biologischen Vorgängen mit Erfolg verwendet werden.

[1] Chim. analytique **41**, 189—197 (1959). Mountcastle Drive South, Edinburgh (Schottland). G. DENK

Zur Typenanalyse von Automobilabgasen mit dem Massenspektrometer empfiehlt D. M. COULSON[1] den Vergleich der olefinhaltigen mit der olefinfreien Probe. Die Bindung der Olefinkörper erfolgt zweckmäßig bei 100° C (niedrigere Temperaturen sind ungünstig) durch auf Firebrick (granuliert) niedergeschlagenem Quecksilberperchlorat mit Perchlorsäure. *Olefinische Körper* werden quantitativ zurückgehalten, während *Paraffine* ungehindert passieren. *Aromaten* werden nicht quantitativ zurückgehalten. Untersucht werden Autoabgase bei Langsamfahrt, Beschleunigung, Verzögerung und schneller Fahrt. Eine Bestimmung, von der Probenahme bis zum Resultat, dauert 2—3 Std. Mit dem Verfahren ist es auch möglich, *Gruppenanalysen von Benzinen* auszuführen, wofür 5 Beleganalysen mitgeteilt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 906—910 (1959). Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. (USA). J. RASCH

Wasseruntersuchung. M. JA. KAC und F. S. LAPTEVA[1] beschreiben ausführlich ein Verfahren *zur Isotopenanalyse von Wasser*, bei dem Deuterium in kleinen Konzentrationen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001%, in großen (99% und

darüber) mit $\pm$ 0,01% bestimmt werden kann, wenn die Gehalte an den schweren O_2-Isotopen bekannt sind. Sollen letztere auch bestimmt werden, verdoppelt sich der Fehler. Die Methode gründet sich auf den Austausch zwischen Wasser und CO_2 bei 50—100 Atm und 90° C sowie auf differenzialpyknometrischen Messungen mit Hilfe eines „Standardwassers". Besonders organische Beimengungen müssen vor der Analyse entfernt und das Wasser 3mal destilliert werden, so daß eine Leitfähigkeit von weniger als 10^{-5} Ohm^{-1} cm^{-1} (Siemens) erreicht wird. Die Pyknometer müssen geeicht sein und vor dem Wägen auf eine konstante Temperatur gebracht werden. Die Konzentration der Isotope wird rechnerisch auf Grund der gemessenen Dichten bestimmt.

[1] Ž. anal. Chem. **14**, 227—233 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

O. Gautsch

Die spektralanalytische Bestimmung von Zinn, Zink, Cadmium, Antimon, Blei und Arsen in natürlichen Wässern beschreibt L. G. Loginova[1]. Um den Einfluß der Anionen auf die Linienintensität der zu bestimmenden Elemente auszuschalten, wird der nach dem Abdampfen des Wassers erhaltene trockene Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht und somit in die Sulfatform überführt. Die so erhaltene Probe wird mit Puffergemisch versetzt (50% NH_4HPO_4, 16,7% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 16,7% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 16,6% Na_2SO_4). Als innerer Standard für die Analyse werden 0,035% GeO_2, bezogen auf das Probengewicht, zugesetzt. Die störende Wirkung von Al, Fe und Mn wird durch Zugabe dieser Elemente in die Vergleichsprobe behoben. Die so erhaltenen Gemenge werden zu Einwaagen von 15 mg verarbeitet, auf eine Graphitelektrode gebracht und im 16A-Wechselstrobmogen bei 220 angeregt. Der Elektrodenabstand beträgt 2 mm, die Spektren werden photographiert und die Konzentrationen aus Eichkurven abgelesen, die mit gleich zusammengesetzten Eichproben gewonnen werden. Der mittlere wahrscheinliche Fehler beträgt bei diesen Bestimmungen $\pm$ 12% relativ, die Nachweisgrenzen belaufen sich auf 0,00013 -0,1% Sn, 0,00043—0,1% Pb, 0,0037—0,1% Zn oder As, 0,0012—0,1% Cd oder Sb.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 216—221 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Hydrogeologie u. Ingenieurgeologie, Moskau. O. Gautsch

Zur Bestimmung von Molybdän in Wässern geben K. Sugawara, M. Tanaka und S. Okabe[1] eine neue Methode an, die sich zur Erfassung von Mikrogrammengen eignet. Man fällt dazu das Molybdän zusammen mit Mangandioxydhydrat aus[2], extrahiert es mit Rhodanid in n-Butanol-Chloroform und photometriert. Der Wolframgehalt der natürlichen Wässer soll dabei die Molybdänbestimmung nicht stören. — *Ausführung.* 1—5 l des Probewassers werden bei 70—80° C mit Salzsäure angesäuert und mit 4 n Natronlauge neutralisiert (Indicator Bromkresolpurpur). Man setzt nun je Liter 12 ml Eisessig und 5 ml 4 m Natriumacetatlösung zu, um den p_H-Wert auf 3,8 zu bringen. Unter Rühren werden 2 ml Mangan(II)-sulfatlösung (2 mg Mn/ml) und 2ml Kaliumpermanganatlösung (3mg Mn/ml) zugesetzt, die Lösung wird auf 80° C erhitzt, die Fällung nach Abkühlen abfiltriert und in wenig 2 n Salzsäure unter Zusatz von 1 ml 1%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst. Man kocht 30 min lang, setzt nach dem Abkühlen 1 ml 10%ige Natriumsulfitlösung und wenig 10%ige Kaliumjodidlösung zu, kocht etwa ausgeschiedenes Jod auf dem Wasserbad weg, dampft auf 10—15 ml ein, setzt nun 2 ml konz. Salzsäure, 2 ml Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (0,7 g Mohrsches Salz in 100 ml 0,2 n Schwefelsäure; 1 mg Fe/ml) und 3 ml 10%ige Kaliumrhodanidlösung zu, überführt alles in einen 100 ml-Scheidetrichter, fügt 3 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g des Salzhydrates in 100 ml 1 n Salzsäure) zu und schüttelt gut durch. Man setzt 7 ml eines 1:4-Gemisches aus n-Butanol (KP 118° C) und Tetrachlorkohlenstoff (KP = 61 bis

63° C) zu, schüttelt 2 min lang, läßt die untere Phase in einen 10 ml-Meßkolben laufen, extrahiert die wäßrige Phase nochmals mit 2 ml der Mischung, vereinigt die Extrakte, füllt zur Marke auf, setzt einige Milligramm festes Zinn(II)-chlorid zu und photometriert bei 475 mμ.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 221—222 (1959). Univ., Chikusa-Ku, Nagoya (Japan). — [2] Tanaka, M.: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 204; vgl. diese Z. **164**, 441 (1958). Klaus Brodersen

Zur quantitativen spektralanalytischen Bestimmung der Gehalte an Chlor, Brom, Jod und Schwefel im Wasser erzeugen B. Ja. Kudymov, V. I. Malinina und V. P. Varlamov[1] das Spektrum durch einen Funkengenerator, der sich über Kohlenelektroden entlädt. Die untere Elektrode taucht in das zu untersuchende Wasser. Die im sichtbaren Gebiet liegenden Linien werden zur Auswertung auf Photoplatten aufgenommen, mit einer Vorfunkzeit von 1 min und Expositionszeit von 4 min. Als innerer Standard wird eine dem zu untersuchenden Wasser in der Zusammensetzung entsprechende Flüssigkeit verwendet, während als Analysenlinien Cl 4794,54 Br 4704,86, J 5161,19 und S 5453,88 Å dienen. Der relative Fehler beträgt im Mittel $\pm$ 15%, bei Chlor $\pm$ 20%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 583—584 (1959) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Erdölforsch. O. Gautsch

Zur Bestimmung anionischer Detergentien in Flußwässern und Abwässern hat J. G. Slack[1] das Verfahren von J. Longwell und W. D. Maniece[2] dadurch vereinfacht, daß er nur einmal mit 50 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird in den zweiten Scheidetrichter übergeführt, geschüttelt und das Chloroform durch einen Baumwollbausch filtriert. Die ersten 5 ml Filtrat werden verworfen. Ein definiertes Volumen wird eingestellt und nach der Vorschrift von Longwell und Maniece weiter behandelt. Vergleiche an Manoxol O.T.-Testlösungen sowie an Fluß- und Abwässern ergaben im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens übereinstimmende Werte mit der Originalvorschrift.

[1] Analyst **84**, 193 (1959). Southend Waterworks Co., Ulting, Maldon, Essex (England). — [2] Analyst **80**, 167 (1955); vgl. diese Z. **150**, 454 (1956). H. Zimmer

Zur Bestimmung von Uran-237 in gebrauchten Kernbrennstofflösungen homogener Reaktoren geben F. L. Moore und S. A. Reynolds[1] eine radiochemische Abtrennungsmethode an. Die direkte γ-Spektroskopie versagt hier, weil zuviel γ-Strahlen vorhanden sind. — *Ausführung.* Die Probelösung wird in einem 40 ml-Zentrifugenglas mit 1 ml Uran-Trägerlösung und 0,2 ml Zirkonium-Trägerlösung ($\sim$ 10 mg Zr/ml) versetzt, mit Wasser auf 10 ml verdünnt und mit konz. Ammoniak das Ammoniumdiuranat gefällt. Man zentrifugiert 2 min, verwirft die überstehende Flüssigkeit, wäscht die Fällung mit 15 ml Ammoniak (1:1), löst in 2 ml konz. Salzsäure, verdünnt auf 10 ml, setzt 1 ml 5 m Hydroxylaminhydrochloridlösung zu und fällt Zirkoniumhydroxyd durch Zugabe von konz. Ammoniak, während das Uran als Komplex in der Lösung verbleibt. Man zentrifugiert 2 min lang, setzt 0,2 ml Zirkonium-Trägerlösung zu, zentrifugiert nochmals 2 min lang und wiederholt dies nochmals. Man bringt die überstehende Lösung in ein anderes 40 ml-Zentrifugenglas, stellt mit Salzsäure p_H 8 ein (Phenolphthalein als Indicator), setzt das gleiche Volumen konz. Salzsäure zu und extrahiert $^1/_2$ min lang mit der Hälfte des Volumens einer 5%igen Lösung von Tri-isooctylamin in Xylol. Man verwirft die wäßrigen Phasen, wäscht die organische Phase $^1/_2$ min lang mit dem gleichen Volumen 5 m Salzsäure, wiederholt dieses Waschen und holt das Uran aus der organischen Phase durch Schütteln mit dem gleichen Volumen an 0,1 n Salzsäure ($^1/_2$ min lang). Man setzt nun 0,2 ml Zirkonium-Trägerlösung zu und wiederholt alles von der Fällung des Ammoniumdiuranates ab noch einmal.

Schließlich fällt man durch Ammoniakzugabe als Uranat, zentrifugiert 2 min lang, entfernt die überstehende Flüssigkeit, filtriert durch ein Whatman-Filter Nr. 42 und glüht 30 min bei 800° C. Man wägt das Uranoxyd auf einer tarierten Aluminiumfolie von 0,0023 cm Dicke, faltet die Folie zusammen, bringt alles in eine verkorkte Glasflasche und ermittelt die γ-Aktivität von ^{237}U mit einem Scintillationszähler. Man muß bei kleinem Gehalt an ^{237}U eine Blindprobe machen, die den natürlichen Gehalt an ^{235}U im Uranträger erfaßt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1080–1081 (1959). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Die Abtrennung der Uranspaltprodukte von anderen Elementen, die durch Korrosion am Reaktor in den Kernbrennstoff gelangen können (Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Al, Pb u. a.), gelingt nach Untersuchungen von D. S. NEMODA[1] durch Chromatographie an Aluminiumoxydsäulen. Der Verf. verwendet das „Al_2O_3 von Merck, standardisiert nach BROCKMANN", bringt die saure Lösung des zu trennenden Gemisches bei p_H 2 auf die nach D. I. PYBČIKOV und A. I. LAZAREV[2] behandelte Säule und eluiert bei einer Ausflußgeschwindigkeit von 1–1,5 ml/min mit folgenden Elutionsmitteln: mit 0,4 m NH_4NO_3-Lösung das Caesium, mit 1,6 m NH_4NO_3-Lösung das Strontium und Barium, anschließend mit ammoniakalischer 1,6 m NH_4NO_3-Lösung Molybdän. Nickel und Kobalt, dann mit 0,5 m Sodalösung Aluminium und Uran, mit 1 m Ammoniumcarbonatlösung Zirkonium und Niob, mit 1 n Oxalsäurelösung Eisen, Blei, Chrom und Tellur, mit Salzsäure (p_H 1) die Seltenen Erden und anschließend mit rhodanidhaltiger 5 n Salzsäure das Ruthenium.

[1] Bull. Inst. nuclear Sci. „Boris Kidrich" **9**, 95–103 (1959). Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrich", Belgrad (Jugoslawien). — [2] Arbeiten der Kommission f. anal. Chem. [Russisch] VII (X), 41, 64 (1956). KLAUS BRODERSEN

In schwach magnetischen Legierungen (48% Fe + Co, Rest Mangan oder Vanadium) trennen D. H. WILKINS und L. E. HIBBS jr.[1] Eisen und Kobalt voneinander und von Mangan oder Vanadium durch Benutzung des stark basischen Anionenaustauschharzes Dowex-1. Mn^{II} und V^{IV} werden von einem Harz dieses Typs in 9 n Salzsäure nicht absorbiert[2], Fe^{III} und Co dagegen werden zurückgehalten. Nacheinander können dann Kobalt mit 4 n Salzsäure und Eisen mit 0,5 n Salzsäure aus der Austauscherkolonne ausgewaschen werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g Probegut in 10 ml 9 n Salzsäure, gibt 5 Tr. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu und läßt 10 min kochen. Nach Zusatz von 0,1 g Natriumsulfit läßt man nochmals 10 min kochen. Man überführt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit 9 n Salzsäure auf. Davon bringt man 10 ml in die Dowexkolonne, die vorher mit 9 n Salzsäure gewaschen wurde. Man wäscht mit 30 ml 9 n Salzsäure Mangan bzw. Vanadium in ein trockenes Becherglas, wechselt die Vorlage, wäscht mit 4 n Salzsäure das blaue Kobaltband aus, wechselt die Vorlage erneut und eluiert mit 0,5 n Salzsäure, bis auch das gelbe Eisenband verschwunden ist. Die Fraktionen dampft man auf einige Milliliter ein, fügt je 50 ml Wasser zu, puffert die Manganfraktion mit Ammoniumacetat, die übrigen mit Natriumacetat-Essigsäure, fügt einen Überschuß von ÄDTA zu, stellt p_H ein (für Mangan 7, sonst 4,8) und verdünnt auf 150 ml. Dann titriert man unter Verwendung von Calcein als Indicator (1 Tr. einer 0,1%igen Lösung in 0,001 n Natronlauge) in ultraviolettem Licht nach dem beschriebenen Verfahren[3] den Überschuß an ÄDTA zurück.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 427–429 (1959). General Electric Res. Lab. Schenectady, N. Y. (USA). — [2] KRAUS, K. A., F. NELSON u. G. W. SMITH: J. physic. Chem. **58**, 11 (1954). — [3] WILKINS, D. H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 324 (1959). S. ECKHARD

Zur Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff im Schwefel verbrennt G. Barrier[1] etwa 10 g der Probe in einem Quarzrohr im wasserstofffreien O_2-Strom (30—40 l/Std), der über Anhydron getrocknet wurde, und leitet die Verbrennungsgase über ein auf etwa 425° C erhitztes Gemisch von Na_2CO_3 mit 5% $CaSO_4$. Hier werden SO_2 und SO_3 quantitativ gebunden, während das bei der Verbrennung entstandene Wasser in zwei mit Anhydron gefüllten U-Rohren absorbiert wird. Aus der Gewichtszunahme der U-Rohre kann der Gehalt an Wasserstoff, der aus bituminösen Verunreinigungen stammt, berechnet werden. Die gesamte Apparatur ist im Original abgebildet und ausführlich beschrieben. In der Apparatur kann auch der Wassergehalt von Schwefelsäure oder Oleum bestimmt werden, und zwar genauer als durch alkalimetrische Titration. — Beim Erhitzen des Schwefels auf Siedetemperatur reagiert das vorhandene Bitumen unter Entwicklung von H_2S. Dadurch kann in sehr einfacher Weise die Reinheit des Schwefels kontrolliert werden.

[1] Chim. analytique **41**, 97—104 (1959). Comp. Saint-Gobain, Chauny et Cirey, Aubervilliers (Frankreich). G. Denk

Einige Änderungen zur Mikrobestimmung von Wasser in Mineralien nach Penfield schlägt G. P. Mišina[1] vor. Das gebundene Wasser wird im Quarzglas bei 1600° C in 2—3 min ausgetrieben und in der Vorlage mit Trockeneis kondensiert. Bei fluor- oder FeO-haltigen Mineralien wird ein Zusatz von 40—60 mg wasserfreier Mennige (bei Einwaagen von 20—30 mg) empfohlen. Bei Fluorgehalten von 1,8—3,3% gehen dann höchstens 0,2% Fluor mit über. Die Methode wurde zur Wasserbestimmung in Glimmern, Amphibolen, Zeolithen und natürlichem Wasserglas verwendet.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 162 (1959) [Russisch]. Geolog. Inst. f. Erzlagerstätten, Petrographie, Mineralogie und Geochemie Akad. Wiss. (UdSSR). H. Nieswand

Zur Bestimmung von Kupfer in Chalkopyritkonzentraten, die aus der Flotation kommen, werden von J. H. Maisterra[1] 3 verschiedene Methoden, eine elektrolytische, eine colorimetrische und eine volumetrische, beschrieben. Die 3 Verfahren sind einander gleichwertig. — *Arbeitsvorschrift.* Zum Aufschluß erhitzt man 1 g der Probe 15 min auf 600—700° C, erwärmt anschließend mit 10 ml Salpetersäure bis alle braunen Gase verschwunden sind, kocht einige Minuten mit 40 ml Wasser und filtriert. — *Elektrolyse.* Das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, gibt Salpetersäure zu bis der Niederschlag wieder gelöst ist und noch 2 ml Überschuß, verdünnt auf 200 ml und fügt schließlich noch 1 g Weinsäure hinzu. Die Elektrolyse führt man mit 6 Amp. unter Rühren durch und bringt das abgeschiedene Kupfer in üblicher Weise zur Auswaage. — *Colorimetrie.* Die Lösung der Probe bringt man im Meßkolben auf 100 ml, verdünnt 20 ml davon mit 40 ml Wasser, versetzt unter Umschütteln mit 10 ml Ammoniak, füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf, filtriert nach einigen Minuten durch ein trockenes Filter und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle mit Ilford-Filter 606. Mit bekannten Kupfermengen wird eine Eichkurve aufgestellt. Für 0,1—1,1 mg/ml ist die Eichkurve gradlinig. — *Volumetrie.* Man verdünnt die Probelösung im Meßkolben auf 100 ml, versetzt 20 ml davon mit 10 Tr. einer Lösung aus 250 ml Wasser, 250 ml Schwefelsäure und 500 ml Salpetersäure, dampft ein, nimmt nach dem Abkühlen mit 10 ml Wasser auf und kocht. Um das Eisen auszufällen, gibt man 1 ml 5%ige KSCN-Lösung hinzu, läßt so viel kalt gesättigte Natriumpyrophosphatlösung zutropfen, bis der Niederschlag verschwunden ist, fügt noch einen geringen Überschuß an Pyrophosphat und 0,5 g KJ hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung.

[1] Chim. analytique **41**, 186—188 (1959). Electrolisis del Cobre, S. A., Paris (Frankreich). G. Denk

Die fluorimetrische Bestimmung von Uran bis herab zu 0,0005% in Zirkonen untersuchen F. Cuttitta und G. J. Daniels[1]. Dabei wird das Uran aus salpetersaurer Lösung extrahiert und die Fluorescenz eines nach F. S. Grimaldi, I. May und M. H. Fletcher[2] hergestellten „Fluoridphosphors" gemessen. Teilweise mitextrahiertes Vanadium, Cer(IV), Thorium und besonders Zirkonium vermindern die Fluorescenz. Diese Störung läßt sich jedoch durch Zugabe von Phosphat unmittelbar vor der Extraktion ausschalten (Zr wird quantitativ in der wäßrigen Phase zurückgehalten), so daß noch 0,1 μg U von 10 mg Zr (1:100000) völlig getrennt werden. — *Arbeitsweise.* 0,1 g des im Borcarbidmörser staubfein gepulverten Zirkons wird mit 1 g Soda-Borax im Platintiegel bei etwa 950° C aufgeschlossen. Die Schmelze wird in 15 ml verd. Salpetersäure (3 + 7) auf dem Dampfbad gelöst und das Volumen mit Wasser auf 50 ml gebracht. 5 ml davon werden in ein 30 ml-Reagensglas mit Schliffstopfen gegeben, das 9,5 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ enthält, der Inhalt wird unter Erwärmen gelöst. Sodann werden darin noch 50 mg festes Na_2HPO_4 gelöst, der Inhalt wird nach dem Abkühlen 5 min mit 10 ml Äthylacetat geschüttelt. Nach Abtrennung der Phasen werden 2 ml des Extraktes in einem Platintiegel abgebrannt und mit 2 g Flußmittel (9% NaF, 45,5% Na_2CO_3 und 45,5% K_2CO_3) geschmolzen. Die Fluorescenzmessung der Schmelze erfolgt je nach Urangehalt entweder mit einem Reflexions- oder einem Transmissions-Fluorimeter. Den Urangehalt entnimmt man schließlich einer Eichkurve. Die Ergebnisse sind sehr gut. Die Standardabweichung ist kleiner als 2,5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 430—434 (1959). U. S. Geol. Survey, Washington, D.C. (USA). — [2] U. S. Geological Survey Fluorimetric Methods of Uranium Analysis, U. S. Geological Survey Circular 199 (1952). E. Bankmann

Die Beta-Gamma-Gamma-Methode zur Bestimmung des Uran- und Thoriumgehaltes[1] hat P. W. de Lange[2] auch auf *Erze* anwenden können, die schon in der Natur durch Witterungseinflüsse ihre Zusammensetzung geändert haben. Der Verf. bestimmt zunächst den Thoriumdioxydgehalt der Proben durch Vermessung des 2,6 MeV-Photopeaks der γ-Strahlung des ThC'' (^{208}Tl). Außerdem wird die γ-Aktivität bei etwa 0,1 MeV gemessen. Durch Bestimmung der β-Aktivitäten der Proben kann der Verf. dann nach seiner Rechenmethode[2] den Urangehalt ermitteln, der — wie im Original gezeigt wird — mit dem chemisch-analytisch ermittelten übereinstimmt.

[1] Thommeret, I: J. phys. radium **10**, 249 (1949). — de Lange, P. W.: Trans. Proc. Geol. Soc. S. Afr. **59**, 259 (1956). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 812--813 (1959). Nat. Phys. Res. Lab., Pretoria (Südafrika). Klaus Brodersen

Nach 10^{-5}% Brom in Uranfluoriden und -oxyden lassen sich nach einer neuen Methode von R. P. Larsen und N. M. Ingber[1] bestimmen. Die Verff. destillieren das Brom aus der Probe nach Oxydation mit einer Mischung, die 0,8 m an Chromsäure und 7 m an Schwefelsäure ist. Dabei wird Chlorid nicht zu Chlor oxydiert. Das Brom wird in 1,3%iger Natriumsulfitlösung aufgefangen, mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und durch die Entfärbung von Phenolrot photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Zur *Herstellung der Eichkurve* werden 7 Doppelproben, die zwischen 4 und 16 μg Bromid enthalten, in 10 ml-Meßkolben mit 1 Tr. 0,1 n Schwefelsäure, 2 ml einer gesätt. Lösung von Borax und 0,1 ml 0,1 n Calciumhypochloritlösung (7,1 g/l, filtriert) versetzt, 2 min lang geschüttelt. Es werden 0,2 ml Phenolrotlösung zugesetzt (10 mg in 1 ml 0,1 n Natronlauge auf 100 ml verdünnt), und nach genau 4 min wird durch Zugabe von 0,5 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung (13 g/l) die Bromierung gestoppt. Man setzt nun 1,5 ml Acetatpufferlösung von p_H 4,6 bis 4,7 (68 g $NaCH_3COO$ und 30 ml Eisessig/l) zu, verdünnt zur Marke und photometriert in 2 cm-Zellen bei 590 mμ gegen gleichbehandelte bromfreie Proben. —

Zur *Brombestimmung in Uranfluorid und -oxyd* wird die Probe mit 4—16 μg Br in einem 500 ml-Dreihalskolben mit 75 ml Oxydationsmischung versetzt. (Diese Mischung wird durch Lösen von 50 g Chromsäure in 240 ml Wasser und langsames Zufügen von 120 ml konz. Schwefelsäure hergestellt; sie ist unter Zusatz von Siedesteinchen vor Gebrauch 5 min lang gekocht und abgekühlt worden.) Man bringt nun, wenn Fluorid vorhanden ist, 10 g Borsäure in den Dreihalskolben, setzt den Kühler, ein Luftzuleitungsrohr und einen Stopfen auf und destilliert in eine Vorlage mit 5 ml 1,3%iger Natriumsulfitlösung bis 4 ml Destillat angefallen sind, wobei Stickstoff (100 ml/min) durchgeleitet wird. Das Destillat wird in einem 60 ml-Scheidetrichter mit 20 ml Oxydationsmischung (siehe oben) und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff 3 min lang geschüttelt, nach $^1/_2$ Std wird die organische Phase abgetrennt und in einem zweiten Scheidetrichter mit 20 ml 2 m Ammoniak 3 min lang geschüttelt. Nach 15 min trennt man die Phasen, setzt zur wäßrigen Phase 0,5 ml 0,1 n Natronlauge und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in einigen Tropfen Wasser, bringt diese in einen 10 ml-Meßkolben, setzt 6 Tr. 0,1 n Schwefelsäure zu und arbeitet wie bei der Herstellung der Eichkurve weiter. Den Bromgehalt der Probe erhält man durch Multiplikation der mit Hilfe der Eichkurve photometrisch erhaltenen Werte mit dem Faktor 0,92.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1084—1086 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). KLAUS BRODERSEN

Bodenuntersuchung. *Eine Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit* durch Messung der Dielektrizitätskonstanten im Dioxanextrakt des Bodens beschreibt H. W. VAN DER MAREL[1]. — *Arbeitsweise.* $2^1/_2$ g lufttrockener Boden werden in einem zentrifugenglasähnlichen Glasmörser mit einem eingepaßten Pistill in 15 ml Dioxan verrieben und in einen 25 ml-Kolben übergeführt. Nach Auffüllen bis zur Marke mit Dioxan schüttelt man einige Male um und dekantiert nach einigen Minuten die überstehende klare Flüssigkeit in die Meßzelle (MFL 1/D) des Meßinstrumentes (Type K 03 der Wissenschaftlichen Techn. Werkstätten, Weilheim, Obb., WTW). Im Falle eines sehr schweren carbonathaltigen Tons bleibt die Flüssigkeit trübe und muß filtriert werden. In diesem Falle werden 50—100 ml Dioxan angewendet. Der Wassergehalt der aus dem Boden gewonnenen Wasser-Dioxanmischungen wird an Eichmessungen von Standard-Wasser-Dioxanmischungen bekannten Gehaltes abgelesen. Die Temperatur während der Messung wird berücksichtigt. Vergleichende Messungen zur Ofentrocknung des Bodens bei 110° C und Auswägung der Trockensubstanz, haben unterschiedliche Werte für verschiedene Bodentypen ergeben. Um zu den Werten der Ofentrocknung aus den Werten der Dioxanmethode zu gelangen sind folgende Faktoren anzuwenden: Für *Sande* und *Lehm* 1,013, für *Ton* 1,056, für *Torf* und *torfige Tone* 1,108—1,230 und für *Salzböden* und *Seeschlick* 1,020. Die Unterschiede zwischen der Dioxanmethode und der Ofentrocknung kommen dadurch zustande, daß bei der Ofentrocknung aus Torf und lateritischen Böden amorphe Sesqioxyde bereits ihr Strukturwasser verlieren, ebenso wie aus einigen Bodensalzen das Kristallwasser ausgetrieben wird. Die Dioxanmethode extrahiert dieses Wasser nicht. Der Salzgehalt des Bodens hat in den Mengen, wie er im Boden vorkommt, keinen Einfluß auf die Messung, weil Salze in Mengen von etwa 5% von Dioxan völlig ausgefällt werden. Die Wasserbestimmung im Boden mittels Dioxan ist demnach nicht nur schneller, sondern auch substanzschonender als die Ofentrocknung.

[1] Soil Sci. **87**, 105—119 (1959). Lab. Soil Mechanics, Delft (Holland). W. GRÜTZ

Zur Bestimmung von Molybdän im Boden greift C. SAPETTI[1] auf die klassische Methode von C. D. BRAUN[2] zurück, auf deren Grundlage M. L. NICHOLS und L. H. ROGERS[3] ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren ausgearbeitet haben, und

modifiziert dieses nach eigenen Versuchen. Die Probe wird nicht mehr getrocknet und geglüht, sondern naß mit Perchlorsäure aufgeschlossen, wobei darauf geachtet wird, daß der Aufschluß nicht zur Trockne eindampft. Bei dieser Aufschlußmethode wird die Menge des im Rückstand verbleibenden Molybdäns wesentlich herabgesetzt, so daß die Bestimmung des Molybdäns mit einem mittleren Fehler von 5% den Erfordernissen genügt. — *Arbeitsweise.* 5 g Boden werden mit 7 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und erwärmt, bis die braune Färbung der Lösung verschwindet. Dann nimmt man in verd. Salzsäure (1:10) auf, filtriert und wäscht mit verd. Salzsäure nach, bis ein Volumen von etwa 50 ml erreicht ist. Dann fügt man nacheinander unter Umschütteln in der angegebenen Reihenfolge 1 ml 5 n Natriumnitratlösung, 1 ml 40%ige Ammoniumrhodanidlösung (besser noch Natriumrhodanidlösung), 1 ml $SnCl_2$-Lösung (40 g + 20 ml Salzsäure in 100 ml) und 5 ml eines Gemisches aus Amylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff zu. (Enthält der Boden viel Eisen, so gibt man 2 ml Zinn(II)-chloridlösung zu.) Dann wird gut umgeschüttelt und nach der Schichtentrennung die optische Dichte der gefärbten Lösung im Spektralphotometer gemessen. — Tabellenwerte sind im Original angegeben.

[1] Ann. Sperimentaz. agrar. N. S. **8**, 121—126 (1959). Landwirtschaftl.-chem. Untersuch.-Station, Turin (Italien). — [2] Diese Z. **2**, 36 (1863). — [3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 137 (1944). MARGOT ZIMMERMANN

Zur komplexometrischen Eisenbestimmung im Bodenextrakt nach der Methode von K. L. CHENG, R. H. BRAY und T. KURTZ[1] schlagen P. FONTANA und G. ROSSI[2] folgende *Bodenextraktion* vor: 20 g trockener, im 2 mm-Sieb gesiebter Boden werden mit 800 ml 2,5%iger Essigsäure 12 Std geschüttelt. Das Filtrat wird fast zur Trockne eingedampft und die organische Substanz durch Wasserstoffperoxyd zerstört. Der Rückstand wird mit 20 ml Salzsäure (1:2) aufgenommen, in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und in einem aliquoten Teil die Analyse durchgeführt.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **25**, 347 (1953); vgl. diese Z. **144**, 235 (1955). — [2] Ann. Chimica **49**, 310—315 (1959). Univ. Cattolica del S. Cuore, Piacenza, und Univ. Bologna (Italien). W. GRÜTZ

Kaliumbestimmung in Düngemitteln. J. M. RAFOLS-ROVIRA[1] diskutiert die Bestimmungsmethoden für Kalium als Chloroplatinat, als Perchlorat und als Kaliumnatrium-hexanitrokobaltat(III). Die erste Methode fällt wegen der Kosten für häufige Kontrollanalysen aus, die letzte wegen der Ungenauigkeit der Ergebnisse ebenfalls. Die Perchloratbestimmung wird im einzelnen besprochen.

[1] Inform. Quím. analít. **13**, 14—17 (1959). Serv. Quím. Aprov. Salineros. S. A. Barcelona (Spanien). IRMGARD PFITZER

Zur spektralanalytischen Bestimmung kleiner Gehalte von Hafniumdioxyd in Zirkoniumdioxyd mischen S. M. SOLODOVNIK und A. I. KONDRAŠINA[1] die Probe im Gewichtsverhältnis 2:1 mit Kohlenstoff und verwenden zur Anregung einen 10 Amp.-Gleichstrombogen, wobei der mittlere Teil der Bogenflamme photographiert wird. Photometriert werden die Linien Hf II 2641,4, Zr 2626,0 und jene des Standards; die Konzentrationen werden durch eine Eichkurve ermittelt, die im Konzentrationsbereich 0,003—0,1% eine Gerade ist. Der wahrscheinliche Fehler der Einzelmessung beläuft sich zwischen 0,003 und 0,03% Hf auf ± 20 bis 30%, über 0,03% Hf auf ± 10%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 248—249 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Forsch.Inst. f. seltene u. Spurenelemente, Moskau. O. GAUTSCH

Die komplexometrische Zirkoniumbestimmung in Zirkongläsern und Konzentraten[1] kann nach V. I. Panasjuk und N. A. Miroevskaja[2] vereinfacht werden, wenn man nach dem Aufschluß nicht filtriert, sondern gleich ansäuert und titriert. Es darf dann allerdings kein Phosphat anwesend sein. — *Analysengang.* 0,2 g des Materials schließt man im Silbertiegel mit einem Gemisch aus 5 g KOH und 2 g $Na_2B_4O_7$ auf. Man laugt mit Wasser aus, versetzt mit 50 ml konz. Salzsäure und füllt auf 250 ml auf. 25 ml dieser Lösung versetzt man mit 25 ml 2 n Salzsäure, verdünnt mit 50 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und gibt eine Spatelspitze Eriochromschwarz T-Kochsalz 1:50 dazu. Dann wird wie üblich mit 0,05 n ÄDTA-Lösung titriert. Bei geringen ZrO_2-Gehalten nimmt man 0,5 g Einwaage und titriert mit 0,005 n ÄDTA-Lösung. Die Bestimmung ist so genau wie die Phosphatmethode.

[1] Gorjušina, V. G., u. E. V. Romanova: Zavodskaja Laborat. **23**, 781 (1957): vgl. diese Z. **160**, 291 (1958). — [2] Zavodskaja Laborat. **25**, 147 (1959) [Russisch]. Allunions-Wiss. Forschungsinst. f. Glasfasern (UdSSR). K. Hertzog

Die Zirkoniumbestimmung in Zirkoniumboriden und -nitrid kann nach E. I. Nikitina[1] komplexometrisch erfolgen, wenn man einen ÄDTA-Überschuß mit Wismutnitratlösung zurücktitriert. Als Indicator dient Thioharnstoff bei $p_H \sim 2$. 90% Zr können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,4% bestimmt werden. Wein-, Salz-, Salpeter- und Borsäure sowie die Mehrzahl zweiwertiger Elemente stören nicht. — *Analysengang.* 0,2 g Zirkoniumborid löst man in 20 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und 5 ml Salpetersäure. Man verjagt die Stickoxyde, gibt die überstehende Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und filtriert vom unlöslichen Carbidrückstand. Die Carbide schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf, löst den Schmelzkuchen in Wasser, gibt die Lösung ebenfalls in den Meßkolben und füllt auf. — Bei der Analyse von Zirkoniumnitrid löst man 0,2 g in 20 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel und füllt auf 100 ml auf. — Zur Titration nimmt man 50 ml der Lösung ab und gibt aus einer Bürette 10—25 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung dazu. Man versetzt mit 20 ml 20%iger Weinsäurelösung, 2 ml Ammoniumacetatlösung, 2 Tr. Tropäolin 00-Lösung und neutralisiert mit Ammoniak. Dann kocht man 10 min, gibt nach dem Abkühlen 1 g Thioharnstoff zu und titriert mit Wismutnitratlösung bis zum Umschlag nach Gelb.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 142 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

Um den Jodgehalt von photographischen Entwicklerlösungen schnell bestimmen zu können, fällen D. Owerbach, R. F. Hoefler und H. J. Klem[1] aus 250 ml Entwicklerlösung, die mit 50 ml 18 n Schwefelsäure angesäuert und mit 1—2 Tr. Foamex versetzt worden ist, nach gründlichem Umrühren mit 50 ml 0,001 n Silbernitratlösung die Halogene aus. Der Filterrückstand wird mit etwas Aceton ausgewaschen, eine Kunststoffschicht wird aufgesprüht (Krylon) und das so behandelte 984 H-Ultrafilter mit dem Niederschlag mit einem Norelco-Röntgenspektrometer auf seinen Jodgehalt untersucht. Gezählt wird die Intensität der Jod-Kα-Linie bei 12,4° (Lithiumfluoridkristall) und des Untergrundes bei 12,90°. Die Wolframröhre des Gerätes wird mit 56 kV und 40 mA betrieben und als Empfänger ein mit 900 V betriebener Scintillationszähler verwendet. Die Verff. diskutieren den Einfluß von Silber und Brom auf die Jodanalyse. Die Jodkonzentrationen, die auf diese Weise bestimmt werden können, liegen zwischen 1 und 20 mg KJ/l.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 579—581 (1959). Eastman Kodak Co. Rochester, N. Y. (USA). F. Rosendahl

Die radiochemischen Methoden zur Bestimmung von Uran-Spaltprodukten in Pflanzen und Milch[1] bespricht F. Ludwieg[2] in einer zusammenfassenden Übersicht. Der Verf. hat die Methoden zur Bestimmung von ^{90}Sr, ^{89}Sr, ^{140}Ba und ^{137}Cs auf die Analyse von Gras und Milch angewandt. Die Anreicherung und Abtrennung mit Trägern nach üblichen Methoden[1] führen dazu, daß diese Bestimmungen mit Geiger-Müller-Fensterzählrohren möglich sind.

[1] Paech, K., u. M. V. Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd 1, S. 348, 471 Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1956. — C. L. Comar: Radioisotopes in Biology and Agriculture, Mc.Graw Hill, New York, 1955. — [2] Landwirtschaftl. Forsch. **11**, 257—265 (1958). Agrikult. chem. u. bodenkundl. Inst., Univ. Göttingen. Klaus Brodersen

Zur Identifizierung und chromatographischen Bestimmung von Xylose und Arabinose in Pentosanen aus Sojasamen schlagen A. Troparevsky, A. E. A. Mitta und M. L. Pisarello[1] folgende *Arbeitsweise* vor: 5 g Sojasamen werden 2mal mit Äther entfettet (45 und 30 ml); dann gibt man zu der trockenen Substanz 6,5 ml Salzsäure (D 1,125) und 65 ml Wasser und erhitzt am Rückfluß. Nach 1 Std wird mit 15 ml 10%iger Na-Wolframatlösung versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml der Lösung werden auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 5 ml Pyridin 10 min bei 100° C behandelt, abgekühlt und filtriert. Die Pyridinlösung wird bei reduziertem Druck unterhalb von 40° C eingedampft und der Rückstand in 2,5 ml Wasser gelöst. Dann werden Mengen von 2,5 μl und Vergleichslösungen von entsprechenden bekannten Zuckern chromatographiert. Als Lösungsmittel dienen Äthylacetat-Pyridin-Wasser (2 : 1 : 2) oder Äthylacetat-Pyridin-Wasser-Aceton (2 : 1 : 1 : 1) oder Phenol-Wasser (900 g Phenol werden in 100 ml Wasser gelöst und zum Gebrauch mit 40% Wasser geschüttelt; man verwendet die untere Phase). Das Chromatogramm wird 5 min bei 100—110° C getrocknet (10 min bei Phenol-Wasser-Entwicklung). Dann wird das Chromatogramm in eine Silbernitratlösung (0,5 ml gesätt. Silbernitratlösung mit Aceton auf 100 ml aufgefüllt) eingetaucht, getrocknet, in eine Lösung von 0,5 g NaOH in 100 ml Äthanol getaucht und an der Luft getrocknet. Die Flecken erscheinen nach 5 min. Zur quantitativen Bestimmung werden die Chromatogrammflecken ausgeschnitten und mit 4 ml Wasser ausgezogen. Zu 5 ml der Lösung gibt man 0,3 ml Phenol-Wasser-Lösung und schüttelt mit 10 ml konz. Svhwefelsäure. Die Farbintensität wird bei 460 mμ nach 1—3 min gemessen und die Konzentration an Hand von Vergleichsproben der reinen Substanz ermittelt. — Die Sojasamen enthielten 3% Arabinose und 0,35% Xylose. Da der Gesamtgehalt an Pentosen 4,26% betrug, werden 0,91% für Ribose angenommen.

[1] An. Asoc. quím. argent. **46**, 253—257 (1958). Univ. Buenos Aires (Argentinien). Irmgard Pfitzer

Zur polarographischen Bestimmung von Kupfer in Pflanzenasche hat K. Yamamoto[1] folgende Vorschrift angegeben: 0,4 g Asche werden in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure löst man durch Zugabe von Ammoniumhydrogenfluorid (NH_4HF_2) und Salzsäure. Nach Zugabe von 10 ml 20%iger Citronensäure wird mit 33%iger Natronlauge auf p_H 8—8,4 eingestellt. Schließlich wird mit 10 ml 0,5%iger alkoholischer Rubeanwasserstoffsäurelösung gefällt, über Nacht stehengelassen, zentrifugiert und mit 1%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organischen Anteile werden dann mit Königswasser zerstört, es wird mehrfach mit Salzsäure abgeraucht, in Salzsäure aufgenommen und auf 10 ml verdünnt. 2 ml dieser Lösung werden in Ammoniumchlorid-Ammoniaklösung polarographiert.

[1] Jap. Analyt **8**, 157—160 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tôhoku (Japan). K. Cruse

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Phosphor in Kohle und Koks beschreiben I. I. Edelman, L. S. Zakora und N. D. Chiznjak[1]. Hierzu wird die Kohle verascht und im Rückstand der Phosphor colorimetrisch bestimmt. — *Analysengang.* 1 g Kohle oder 0,5 g Koks verascht man im Quarzschiffchen durch 10—15 min langes Glühen bei 850 ± 25° C im Luftstrom. Den Ascherückstand löst man in 10 ml Schwefel-Salpetersäure 2 : 1 und erhitzt vorsichtig, um zu heftige Reaktion zu vermeiden. Man kühlt ab, verdünnt mit 30—40 ml Wasser, filtriert und wäscht 3—4mal mit wenig Wasser nach. Das Filtrat füllt man auf 100 ml auf und nimmt 25 ml ab. Diese erhitzt man auf 50—60° C und versetzt mit 4 ml Eisenammoniumalaunlösung (108 g Alaun in 300—350 ml Wasser, angesäuert mit 5 ml konz. Salzsäure und auf 500 ml aufgefüllt). Dann neutralisiert man mit 25%igem Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, die man mit einigen Tropfen 4 n Salzsäure in Lösung bringt und noch einen Überschuß von 2 ml dazu gibt. Man erhitzt, versetzt mit 5 ml 20%iger Natriumsulfitlösung und kocht 1 min zur Reduktion des Eisens. Bleibt die Lösung dann noch grünlich, gibt man noch 2 ml Sulfitlösung zu und kocht bis zur vollständigen Entfärbung. Hierauf kühlt man ab und fügt noch 6 ml 4 n Salzsäure zu. Man gibt langsam tropfenweise unter Rühren 4 ml 5%ige Ammoniumolybdatlösung zu, füllt auf 50 ml auf und colorimetriert mit Rotfilter. Eine Bestimmung dauert etwa 1,5 Std, gegenüber 4—6 Std nach anderen Verfahren.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 159—160 (1959) [Russisch]. Wiss. Forsch.-Kohlechem. Inst. d. Ukraine. H. Nieswand

Zur Schnellbestimmung von Germanium in der Asche fossiler Kohlen schließen M. A. Menkovskij und A. N. Aleksandrova[1] diese mit Phosphorsäure auf, destillieren Ge als Tetrachlorid ab und bestimmen es colorimetrisch. — *Analysengang.* 0,2 bis 0,5 g (je nach Ge-Gehalt) Asche erhitzt man 20—30 min mit 10 ml sirupöser Phosphorsäure und, zur vollständigen Lösung, mit etwas Wasser. Die heiße Lösung führt man in einen 50 ml-Destillierkolben über, läßt abkühlen und bringt mit 10 ml 6 n Salzsäure auch den Rückstand in den Kolben. Dann destilliert man mit kleiner Flamme so lange die Lösung noch gefärbt ist und fängt das $GeCl_4$ in 5—6 ml Wasser auf. Man läßt abkühlen, gibt nochmals 10 ml 6 n Salzsäure in den Destillierkolben und destilliert bis zur Entfärbung. Die Lösung in der Vorlage füllt man auf 50 ml auf und bestimmt in einem aliquoten Teil das Germanium mit Phenylfluoron[2] in Gegenwart von Gelatine. Eine Bestimmung dauert etwa 1,5 Std.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 161 (1959) [Russisch]. Stalin-Bergbauinst. Moskau. — [2] Nazarenko, V. A., N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja: Zavodskaja Laborat. **24**, 9 (1958); vgl. diese Z. **166**, 205 (1959). H. Nieswand

Die komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium in Brennstoffaschen beschreiben W. Radmacher und W. Schmitz[1]. Nach dem alkalischen Aufschluß wird die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung oder durch Zusatz von Gelatine abgeschieden. Eisen wird bei p_H 1,4—1,8 gegen Salicylsäure als Indicator bestimmt, während anschließend Aluminium gegen Cu-PAN-Indicator komplexometrisch erfaßt wird. — *Ausführung.* 1 g Brennstoffasche wird mit K-Na-Carbonat oder einem Gemisch von Na-Tetraborat mit K-Na-Carbonat aufgeschlossen. Die Kieselsäure wird in der üblichen Art abgetrennt und das Filtrat auf 500 ml aufgefüllt. 100 ml der Lösung werden mit 5 Tr. alkoholischer Salicylsäurelösung (10 g/100 ml) versetzt. Durch tropfenweise Zugabe von Ammoniaklösung (1 : 2) wird unter Verwendung eines p_H-Meters, der p_H-Wert auf etwa 1,8 eingestellt. Während der Ammoniakzugabe soll die Lösung intensiv gerührt werden. Die Lösung wird in eine weiße, glasierte Porzellanschale gespült und langsam, unter ständigem Rühren, mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Farblosigkeit der Lösung bzw.

bis zur Eigenfärbung des ÄDTA-Eisenkomplexes titriert. Liegt der Verbrauch über 15 ml Maßlösung, so ist der p_H-Wert zu kontrollieren und gegebenenfalls neu einzustellen. — Zur *Aluminiumbestimmung* wird die austitrierte Lösung mit 5 Tr. einer alkoholischen Bromphenolblaulösung (0,1 g/100 ml) versetzt. Unter ständigem Rühren wird 10%ige Ammoniumacetatlösung bis zum Indicatorumschlag nach Blaugrau zugesetzt. 5 ml Eisessig werden zugegeben und bei Kontrolle mit dem p_H-Meter wird der p_H-Wert mit Eisessig oder Ammoniumacetat auf 3 eingestellt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit 4 Tr. Cu^{II}-ÄDTA-Lösung (siehe unten) sowie mit 20 Tr. PAN-Lösung (0,1 g 1(-2-Pyridylazo)-2-naphthol in 100 ml 96%igem Äthanol) versetzt und in der Hitze unter ständigem Rühren mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Gelb titriert. Die Lösung wird etwa 1 min gekocht, wobei der Indicator wieder nach Rot umschlägt. Es wird wieder bis zum Umschlag titriert und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis nach einer Kochdauer der Lösung von 1 min die gelbe Farbe des Indicators bestehen bleibt. — Der PAN-Indicator kann auch durch das wasserlösliche Na-Salz des 4-(2-Pyridylazo)-resorcins (PAR Merck) ersetzt werden. Beleganalysen zeigen an Modellaschen sowie an Brennstoffaschen hinreichend genaue Werte, deren Abweichung gegenüber Werten, die nach dem Verfahren nach DIN-Entwurf 51729 erhalten wurden, gering sind. Die Bestimmung dauert nach der SiO_2-Abtrennung etwa 30 min. Interessiert nur der Fe- und Al-Gehalt, so kann auf die Kieselsäureabtrennung verzichtet werden. — *Kupfer-ÄDTA-Lösung.* 20 ml Kupfersulfatlösung (12,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/l) werden gegen Murexid mit ÄDTA-Maßlösung bis zum Umschlag titriert. Entsprechend dem Titrationsergebnis vermischt man dann äquivalente Mengen beider Lösungen.

[1] Brennstoff-Chem. **40**, 161—164 (1959). Ruhrkohlen-Beratung GmbH, Essen.
H. Zimmer

Über systematische Untersuchungen zur gaschromatographischen Analyse von Kohlenwasserstoffströmen der Butandehydrierung berichten T. A. McKenna jr. und I. A. Idleman[1]. Sowohl die Gas-fest- als auch die Gas-flüssig-Chromatographie werden angewandt. Es werden Ergebnisse in Abhängigkeit von der stationären Phase und deren Konzentration, dem Trägermaterial, der Säulenlänge, dem Säulenquerschnitt, der Säulentemperatur und der Fließgeschwindigkeit mitgeteilt. Die Untersuchungen wurden im wesentlichen an den Philips-Kohlenwasserstoffmischungen Nr. 36 und 37 ausgeführt. Als stationäre Phase wurde 2,4-Dimethylsulfolan, als Trägermaterial Chromosorb (30—60 mesh, Johns Manville) als besonders geeignet gefunden. Für die Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd und Methan erwies sich Aktivkohle (wenig aktiv) als günstig. Die auf der Säule angesammelten Kohlenwasserstoffe können leicht durch Erhitzen auf 105° C wieder entfernt werden. Als Fraktometer wurde das Modell 154 B (Perkin-Elmer) verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1021—1023 (1959). The Firestone Tire and Rubber Co., Orange, Tex. (USA). D. Jentzsch

Eine schnelle gaschromatographische Bestimmungsmethode für Sauerstoff, der in Schmieröl gelöst ist, beschreibt P. G. Elsey[1]. Die gesamte Analysenzeit beträgt etwa 10 min. Die untere Nachweisgrenze liegt für Sauerstoff bei 0,01 Vol-%. Die Varianz ist 2,2%. Gleichzeitig können auch andere Gase außer Stickstoff und Argon bestimmt werden. Es wird ein normaler Gaschromatograph verwendet, bei dem sich vor der Trennsäule ein U-Rohr zur Aufnahme der Schmierölprobe befindet. 2 Fritten sind im Abstand von etwa 12,5 cm angebracht, um das Schmieröl zurückzuhalten. Der Sauerstoff wird mit Helium ausgetrieben und in die Trennsäule geleitet, die aus einer etwa 6 m langen Kupfersäule (äußerer ∅ 0,6 cm) besteht, die

mit Linde-Molekularsieb Typ A 5 gefüllt ist. Die Apparatur ist auf 75° C thermostatisiert. Die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums beträgt 50 ml/min. Die Vorsäule liegt im Nebenschluß, so daß sie nach der Analyse mit Hexan ausgespült werden kann. Ergebnisse für Probegrößen von 0,25—2,0 ml sind angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 869—870 (1959). Res. Labs., Ethyl Corp. Detroit, Mich. (USA). D. Jentzsch

Massenspektrometrische Analyse von Benzinen. Üblicherweise entfernt man zur massenspektrometrischen Analyse nichtolefinischer Benzine die störenden leichten Kohlenwasserstoffe bis C_5 durch eine vorherige Destillation. Man kann diese Operation nach Vorschlag von H. E. Howard und W. C. Ferguson[1] umgehen, wenn man mittels Gaschromatographie die Volumenprozente der leichten Kohlenwasserstoffe bestimmt. Dann zieht man die entsprechenden Peakhöhenwerte bei den entsprechenden m/e-Zahlen ab, wodurch man den Einfluß der leichten Bestandteile auf das Massenspektrum schwerer Komponenten eliminieren kann.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1048—1049 (1959). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA). J. Rasch

Zur Bestimmung von Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)-ester in synthetischen Sebacinsäuredi-(2-äthylhexyl)-ester-Ölen entwickelt E. B. Dismukes[1] folgende *Arbeitsweise.* 15 g Öl werden in 45 ml Acetonitril-Methanol (2 : 1) gelöst und mit 180 ml Skellysolve C (hauptsächlich n-Heptan) extrahiert. Nach Verwerfen der Kohlenwasserstoffphase wird nochmal mit der 4fachen Menge Skellysolve C ausgeschüttelt und die Acetonitril-Methanolphase eingedampft. Das zurückbleibende, den Monoester enthaltende Öl wird in Skellysolve C gelöst (Konzentration etwa 0,1 g/ml) und im Bereich zwischen 1,600 und 2,000 cm^{-1} IR-spektroskopisch untersucht. Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)-ester zeigt charakteristische Absorptionen bei 1,710 und 1,740 cm^{-1}.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 154—155 (1959). Southern Res. Inst., Birmingham, Alabama (USA). H. Garschagen

Die Bestimmung kleinster Mengen Beryllium in Filterpapier gründet T. M. Florence[1] auf die starke Fluorescenz des Berylliums mit Morin in natronalkalischer Lösung. Die zahlreichen Störungsquellen werden durch Anionenaustausch in 9 m Salzsäure weitgehend eliminiert. Zur Fluorescenzmessung dient ein Hilger-Uvispek-Gerät mit Fluorimeter-Zusatz, 36 Watt-Glühlampe und einem 365 mμ-Filter zur Isolierung der Anregungsstrahlung. — *Arbeitsweise.* Das Filterpapier wird mit 1 ml Salpetersäure und 4 ml Perchlorsäure aufgeschlossen, restlos zur Trockne abgeraucht, der Rückstand mit 10 ml 9 n Salzsäure aufgenommen und durch eine U-förmige Austauschersäule (De-acidite FF, Geschwindigkeit 1—2 ml/min) geschickt. Man wäscht mit 40 ml 9 n Salzsäure nach, dampft das Eluat fast zur Trockne ein, löst den Rückstand durch Erwärmen mit 5 ml Wasser und füllt im Meßkolben auf 25 ml auf. Ein geeigneter aliquoter Anteil des Eluates wird auf 25 ml verdünnt, mit 1 ml 10%iger ÄDTA-Lösung versetzt und sorgfältig mit 10%iger Natronlauge neutralisiert. Man gibt 2 ml täglich frisch bereitete Stannitlösung zu (1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml 1,25 n Natronlauge unter Erwärmen lösen), mischt, versetzt mit 1 ml Morinlösung (250 mg Morin in 1 l 95%igem Äthylalkohol lösen und im Eisschrank aufbewahren) und füllt zur Marke auf (50 ml). Man mißt die Fluorescenz von Probe und Blindansatz innerhalb von 15—60 min gegen eine Chininsulfatlösung (125 mg Chininsulfat in 250 ml Wasser lösen, 10 ml 2 n Schwefelsäure zufügen und auf 2 l bringen; davon werden 2 ml auf 50 ml verdünnt). Den Berylliumgehalt entnimmt man über die Absorptionsdifferenz einer nichtlinearen

Eichkurve. Es stören nur Thorium und Chrom. Die maximal zulässigen Mengen sind für Bestimmungen mit einem Fehler $< 5\%$ das 80fache an Th und das 100fache an Cr. $5 \cdot 10^{-3}$ ppm Be sind noch gut meßbar. Die Nachweisgrenze liegt bei $5 \cdot 10^{-4}$ ppm Be.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 472—476 (1959). Atomic Energy Commission Res. Establ., Lucas Heights, N. S. W. (Australien). E. Bankmann

Zur Bestimmung der β- und γ-Cellulose in Viscosekunstseide verglichen W. Piela, T. Podgłódek und A. Winczakiewicz[1] die klassische Methode nach Cross und Bevan, das genormte Schwedische Verfahren (CCA — 10 — 1941), das genormte Tschechoslowakische (ČSN- 50— 0261 — 1955) und eine Kombinationsmethode, nach der die α-Cellulose gemäß dem Polnischen, die β- und γ-Cellulose entsprechend dem Schwedischen Verfahren ermittelt wird. Einfluß auf die Ergebnisse haben die verschiedenen Einwaagen, die Konzentration der zum Merzerisieren benutzten Natronlauge, das Mengenverhältnis von Lauge zu Viscosekunstseide, die Dauer des Merzerisierens und die Art des Waschens. Der Schwedischen Methode ist der Vorrang einzuräumen, sie wird zur Qualitätskontrolle empfohlen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 693—697 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Cellulose-Papier-Inst. Lódź (Polen). H. Freytag

Zur Halbmikrobestimmung der Acidität von Chromleder schlägt N. Waldbott-von-Bassenheim[1] Triäthanolamin als Reagens vor. — *Arbeitsweise.* Man wägt genau 1,2000 g fein verteiltes Leder ab, gibt es in ein 100 ml-Meßkölbchen und fügt 25 ml dest. Wasser und 25 ml der 0,1 n Reagenslösung (siehe unten) zu, schließt an einen Rückflußkühler an und erhitzt 45 min am Rückfluß im Wasserbad. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat in einem Fällungskolben mit 25 ml 0,1 n Schwefelsäure aufgefangen und der Rückstand 1mal mit 10 ml dest. Wasser von 60° C und 3mal mit je 10 ml von 100° C ausgewaschen. Man fügt 5 ml einer 40%igen Formaldehydlösung zu (zum Blockieren der Aminogruppen der vorhandenen Aminosäuren), verdünnt die Lösung mit dest. Wasser auf 250 ml und titriert die Lösung potentiometrisch mit 0,1 n Natronlauge. Ebenso wird mit einem Leerversuch gearbeitet. *Reagenslösung.* 15,0000 g Triäthanolamin werden in einigen 100 ml dest. Wasser gelöst und auf 1000 ml im Meßkolben verdünnt.

[1] Inform. Quím. analít. **13**, 8—13 (1959). Coplinco, S. A., Buenos Aires (Brasilien). Irmgard Pfitzer

Natrium in Kugel-Treibladungen bestimmt G. Norwitz[1], indem er das Untersuchungsmaterial mit Salpetersäure zur Trockne bringt, mit weiterer Salpetersäure aufnimmt und die organische Substanz durch Abrauchen mit Perchlorsäure vollständig zerstört. Das Natrium wird als Natriumzinkuranylacetat gefällt, in Wasser gelöst und alkalimetrisch titriert. Mehr als 10 g Probe sollen nicht auf einmal behandelt werden. Durch das Eindampfen mit Salpetersäure wird die organische Substanz schon soweit zerstört, daß sie gefahrlos mit Perchlorsäure erhitzt werden kann. Die Ergebnisse werden mit flammenphotometrisch erhaltenen verglichen und sind zufriedenstellend. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g der Probe werden im 400 ml-Becherglas mit 70 ml konz. Salpetersäure langsam erhitzt (15 min) und eingedampft. Dann nimmt man von der Heizplatte, fügt 30 ml Salpetersäure und 7 ml 70%ige Perchlorsäure zu, erhitzt wenige Minuten mit Uhrglas zum Rauchen, nimmt dann das Uhrglas ab und dampft ein. Man läßt etwas abkühlen, fügt 15 ml Wasser zu und erhitzt 3 min mit Uhrglas. Nach dem Abkühlen wird durch ein Whatman-Filter Nr. 40 unter Nachwaschen mit Wasser filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig unter mehrfachem Abspülen der Wandungen bis auf 3 ml eingedampft, von der

Heizplatte genommen und noch warm mit 20 ml Zinkuranylacetat (siehe unten) unter Rühren versetzt. Nach frühestens 1 Std saugt man ab, wäscht mit alkoholischer Waschlösung (siehe unten) 5 mal nach und saugt $^1/_2$ min trocken. Der Niederschlag wird mit 50 ml Wasser gelöst und in ein Becherglas übergespült. Man fügt 6 Tr. Phenolphthaleinlösung (1 g in einem Gemisch aus 125 ml 95%igem Alkohol und 125 ml Wasser) zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge auf Rosa. — *Zinkuranylacetatlösung.* Man gibt 200 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ zu einem Gemisch aus 25 ml Eisessig und 250 ml Wasser und erhitzt auf 95° C. Diese Lösung mischt man mit einer ebenfalls auf 95° C erhitzten Lösung von 85 g $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in einem Gemisch aus 50 ml Eisessig und 400 ml Wasser. Dann werden 2 ml 0,5%ige Natriumchloridlösung zugefügt, und nach Stehen über Nacht wird durch ein Whatman-Filter Nr. 42 filtriert. — *Alkoholische Waschlösung.* 25 ml der Zinkuranylacetatlösung gibt man zu 10 ml 0,5%iger Natriumchloridlösung. Nach wenigen Minuten filtriert man durch einen Filtertiegel unter gründlichem Nachwaschen mit 95%igem Alkohol. Dann wird der Niederschlag mit Alkohol in einen 500 ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben gespült, aufgefüllt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Filtrieren durch ein Whatman-Filter Nr. 40 ist die Lösung gebrauchsfertig. Sie ist 2 Wochen haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 574—578 (1959). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Zur maßanalytischen Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose sowie von Nitrocellulose in Doppelbasis-Treibmitteln wird von R. H. PIERSON und E. C. JULIAN[1] die Eisen(II)/Titan(III)-Methode so modifiziert, daß auch in Schwefelsäure oder Eisessig nicht vollständig lösliche Proben untersucht werden können. — *Arbeitsweise. Vorbereitung der Proben. Nitrocellulose* wird bis zur Gewichtskonstanz bei 60—70° C im Vakuumofen (20—50 Torr) getrocknet. *Treibmittel* werden zwecks Entfernung von Nitroglycerin oder anderen löslichen Salpetersäureestern mit Methylenchlorid oder 68—70%iger Essigsäure extrahiert und der Rückstand wie Nitrocellulose getrocknet. — *Durchführung der Bestimmung.* 0,2—0,25 g Probe werden mittels n-Pentan-n-Hexan (3 : 1) in einen 300 ml-Reduktionskolben übergespült und mit 45 ml Eisessig versetzt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird auf dem Dampfbad vertrieben. Dann werden 25 ml Butylacetat zugegeben, und unter Durchleiten von CO_2 wird vorsichtig 1—2 min gekocht (Rückflußkühler). Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man aus einer unter CO_2 stehenden Bürette schnell 25 ml 0,7 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu und aus einer anderen Bürette 8—10 ml konz. Salzsäure. Man erhitzt erneut vorsichtig zum Sieden und läßt unter gelegentlichem Schütteln so lange kochen, bis die Lösung gelb geworden ist und ihre Farbe nicht mehr ändert (etwa 30—40 min). Unter verstärktem Durchleiten von CO_2 kühlt man im Wasserbad auf Zimmertemperatur ab, wäscht den Kühler mit 30 ml 68—70%iger Essigsäure (mit CO_2 sauerstofffrei gemacht) und titriert die reduzierte Lösung mit 0,2 n Titan(III)-chloridlösung (350 ml konz. Salzsäure im Liter, Herstellung und Einstellung vgl.[2,3]). Gegen Ende der Titration gibt man 5 ml Ammoniumrhodanidlösung zu und titriert zuletzt langsam unter kräftigem Schütteln bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Blindwertbestimmungen der verwendeten Reagentien werden in analoger Weise angesetzt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 589—592 (1959). U.S.Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). — [2] BECKER, W. W., u. W. E. SHAEFER: „Organic Analysis", Vol. II, p. 97, Intersci., New York 1954. — [3] PIERSON, R. H., u. E. ST. CLAIR GANTZ: Analyt. Chemistry **26**, 1809 (1954); vgl. diese Z. **148**, 144 (1955/56).
H. GARSCHAGEN